

Intermetallische Phasen via Katalyse
Herstellung, Struktur und Eigenschaften
neuer binärer palladiumreicher Phasen

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von
Christoph Wannek
aus Kiel

Marburg / Lahn 2001

Vom Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 20.06.2001 angenommen.

Erstgutachter

Prof. Dr. B. Harbrecht

Zweitgutachter

Prof. Dr. U. Müller

Tag der mündlichen Prüfung

26.06.2001

Inhalt

	Zusammenfassung	1
1	Einleitung	6
2	Präparation und Charakterisierung	9
2.1	Probenherstellung	9
2.2	Charakterisierung	11
3	Synthese intermetallischer Phasen nach der Iod-Methode	19
4	Das System Aluminium-Palladium	31
4.1	Phasenbeziehungen	31
4.2	AlPd ₃ - Ausdifferenzierung der chemischen Bindung in einer niedrig-symmetrischen Überstruktur der kubisch-dichtesten Atomanordnung	36
4.3	AlPd ₅ - eine Ordnungsvariante der kubisch-dichtesten Kugelpackung ohne weitreichende Separation der Atome der Minderheitskomponente	51
5	Das System Gallium-Palladium	63
5.1	Phasenbeziehungen	63
5.2	Die monokline Kristallstruktur von Ga ₃ Pd ₇	69
5.3	Ga ₅ Pd ₁₃ - Bestimmung der Kristallstruktur einer fcc-Ordnungsvariante mit einem monoklinen Winkel von 90,28 ° aus Röntgenpulverdaten	74
6	Das System Beryllium-Palladium	82
6.1	Phasenbeziehungen	82
6.2	BePd ₂ - eine Phase vom MoSi ₂ -Typ mit großem <i>c/a</i> -Verhältnis	85
6.3	Zur Kristallstruktur von BePd ₃ vom BRe ₃ -Typ	89
7	Das System Magnesium-Palladium	93
7.1	Phasenbeziehungen	93
7.2	Mg ₃ Pd ₅ - eine metastabile Phase vom Ge ₃ Rh ₅ -Typ	96
7.3	Die Struktur des im Co ₂ Si-Typ kristallisierenden MgPd ₂	100
7.4	MgPd ₃ vom Al ₃ Zr-Typ	103

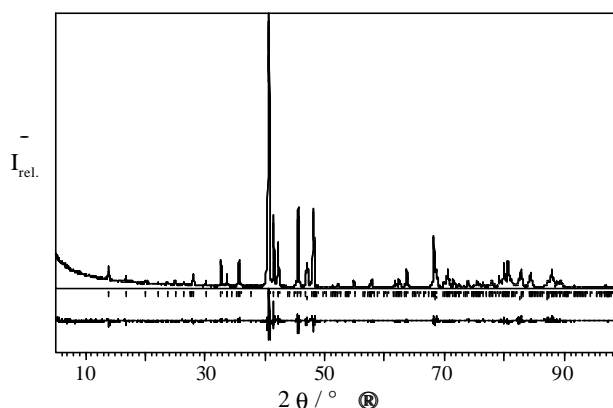
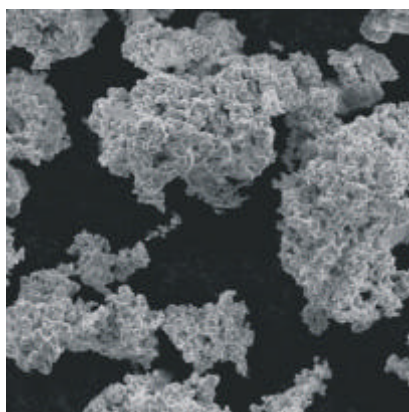
8	Das System Magnesium-Platin	108
8.1	Phasenbeziehungen	108
8.2	Die Struktur von MgPt zwischen AuCu- und CsCl-Typ	109
9	Strukturchemie palladiumreicher intermetallischer Phasen	112
9.1	Übersicht	112
9.2	Zur Rolle der Valenzelektronenkonzentration	114
9.3	Die Strukturchemie des Co ₂ Si-Typs als Ordnungsvariante der kubisch-dichtesten Kugelpackung	115
9.4	Beschreibung palladiumreicher Phasen über dicht gepackte Atomschichten mit ABC-Stapelabfolge	120
10	Anhang	123
11	Literaturverzeichnis	146

Zusammenfassung

Im Zuge einer systematischen Untersuchung der Phasenbeziehungen in fünf als messingartig zu bezeichnenden Zweistoffsystemen in ihrem edelmetallreichen Zustandsgebiet gelang die Iod-katalysierte Herstellung und röntgenographische sowie physikalische Charakterisierung von zehn binären intermetallischen Phasen, über deren Existenz zuvor nur unvollständige oder keine Angaben existierten.

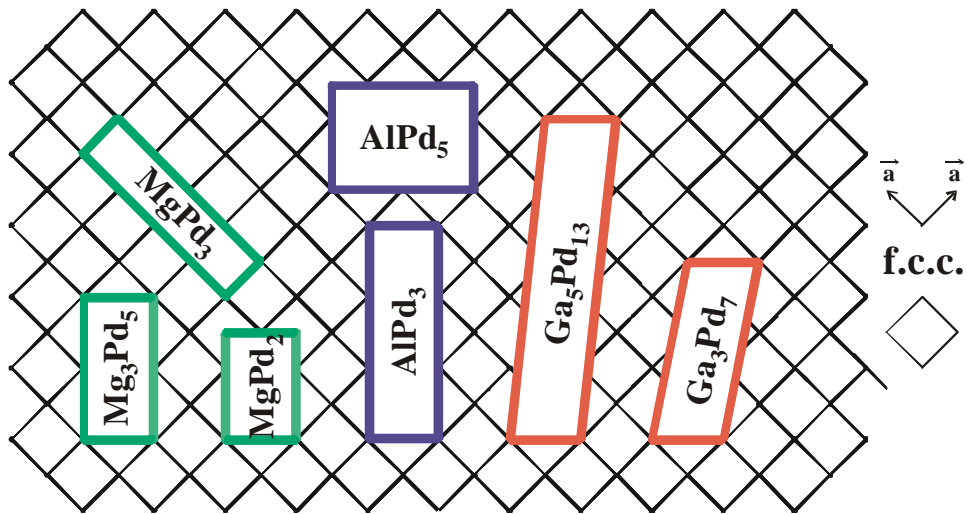
Durch Umsetzung der Elemente in Gegenwart katalytisch aktiver Mengen Iod sind alle untersuchten Phasen prinzipiell quantitativ innerhalb von 48 Stunden bei Temperaturen von etwa 1000 K unterhalb des Schmelzpunkts der Edelmetallkomponente in mikrokristalliner Form zugänglich. Die Reaktion verläuft über die Bildung mehrerer intermediär auftretender Zwischenphasen nach der Ostwaldschen Stufenregel.

Das Synthesepotenzial dieser Methode konnte in einer Vielzahl weiterer binärer Systeme belegt werden. Sie ist immer dann anwendbar, wenn die Bildungsenthalpie der inter-metallischen Produkte hinreichend groß ist gegenüber den Stabilitäten der systemeigenen Halogenide - eine Überführbarkeit zumindest eines der Edukte in die Gasphase vorausgesetzt.



REM-Aufnahme und Röntgenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Anpassung von AlPd_5

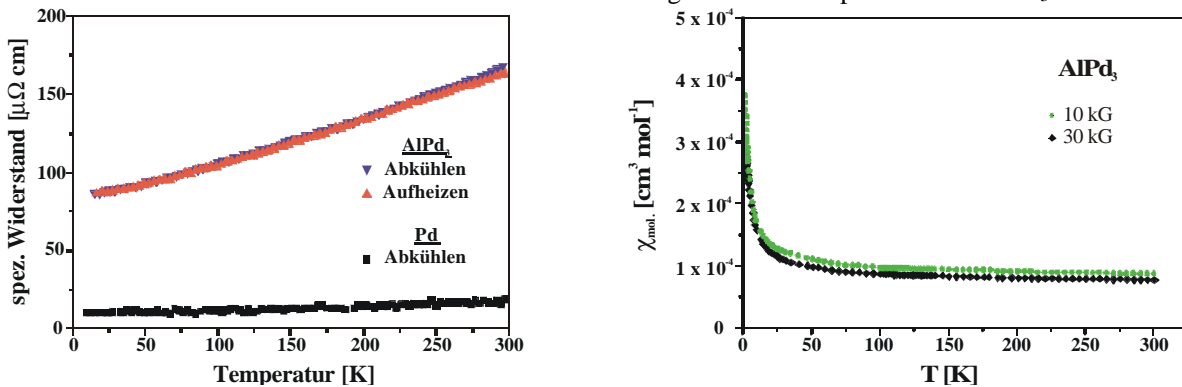
Ihrer voraussetzungsfreien Bestimmung aus Röntgenpulverdaten zufolge lassen sich die Kristallstrukturen aller palladiumreichen Phasen ($x_{\text{Pd}} > 0,6$) in den Systemen Al-Pd, Ga-Pd und Mg-Pd als Ordnungsvarianten einer kubisch-dichtesten Atomanordnung auffassen (nachfolgende Abbildung zeigt die Bezüge der Gitterparameter zueinander). Hierbei wurden vier neuartige Strukturtypen aufgedeckt. Die enge Verwandtschaft dieser Kristallstrukturen zu der einer fcc-Randlösungsphase wird anhand einer Beschreibung über nahezu ebene, dicht gepackte Schichten von Atomen mit einer der kubisch-dichtesten Kugelpackung entsprechenden Stapelabfolge ABC aufgezeigt.



Schematisierter Bezug der Gitterparameter neu charakterisierter Phasen zu denen des Cu-Typs

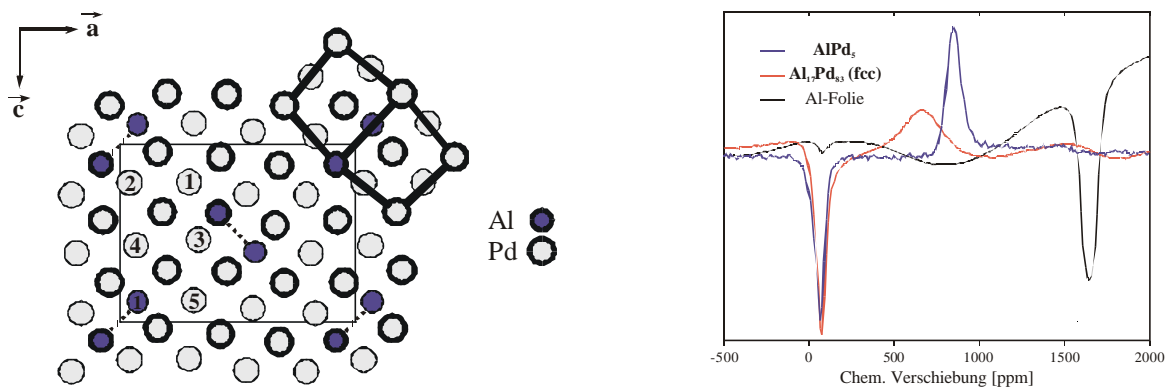
Im System Al-Pd konnten zwei neue Phasen charakterisiert werden. Die Verbindungen erweisen sich als gute metallische Leiter, wobei der spezifische Widerstand mit steigendem Aluminiumgehalt zunimmt. Ebenso ist ein stetiges Absinken der magnetischen Suszeptibilität mit zunehmendem Anteil an Hauptgruppenmetall zu beobachten.

Elektrischer Widerstand und molare magnetische Suszeptibilität von AlPd_3



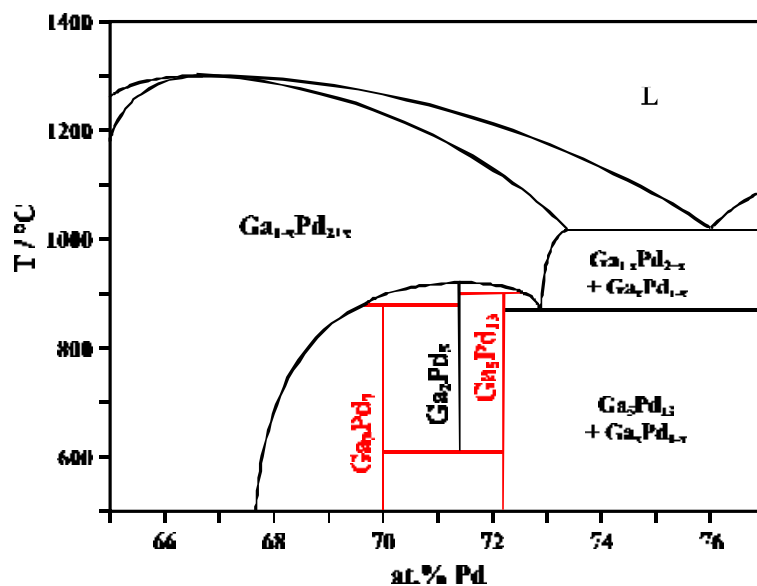
Merkmal der nicht-zentrosymmetrischen Kristallstruktur von AlPd_3 (eigener Strukturtyp, $\text{Pmc}2_1$, $Z=6$; peritektische Zersetzung bei 775 °C) sind formal Al-Al-Zick-Zack-Ketten, die dadurch gebildet werden, dass zwei der drei kristallographisch unabhängigen Al-Atome zwar primär von 10 Pd umgeben sind, zwei homonukleare Kontakte die Koordinationssphäre jedoch zu einem verzerrten Kuboktaeder ergänzen. Bandstrukturrechnungen nach der Erweiterten Hückel-Methode belegen eine deutliche Ausdifferenzierung der Bindungswechselwirkungen gegenüber einer einfachen Bindungslänge-Bindungsstärke-Korrelation. Den homonuklearen Wechselwirkungen entlang der Zick-Zack-Kette kann bindender Charakter zugeschrieben werden.

Die Kristallstruktur von AlPd_5 (eigener Typ, Pnma , $Z=4$) ist bei Analyse der Metrik der Elementarzelle und der verzerrt kuboktaedrischen Koordination aller Atome als Ordnungsvariante eines fcc-Mischkristalls, in den die Verbindung sich oberhalb etwa 600°C umwandelt, aufzufassen. Für eine derartige Überstruktur der kubisch-dichtesten Atomanordnung ist die Ausbildung von relativ kurzen homoatomaren Kontakten (entlang einer Zick-Zack-Kette) ungewöhnlich. Erste Ergebnisse ^{27}Al -Festkörper-NMR-spektroskopischer Untersuchungen lassen auf erhebliche Unterschiede der Elektronenstrukturen von AlPd_5 und dem Mischkristall gleicher Zusammensetzung $\text{Al}_{17}\text{Pd}_{83}$ nahe der Fermi-Grenze schließen.



Kristallstruktur von AlPd_5 und ^{27}Al -Festkörper NMR-Spektren von AlPd_5 und Mischkristall gleicher Zusammensetzung im Vergleich

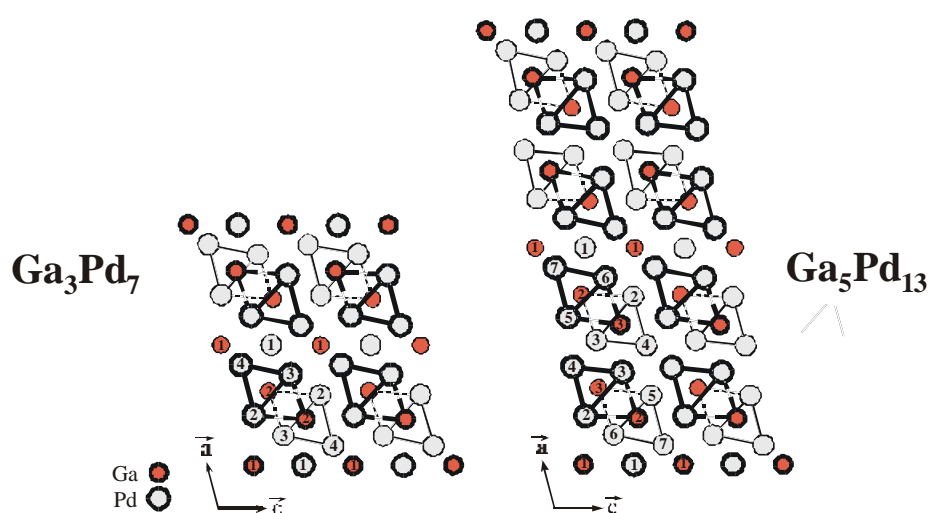
Je nach Zusammensetzung scheiden sich im System Ga-Pd aus dem bei hohen Temperaturen über ein breites Homogenitätsgebiet hinweg stabilen $\text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$ bei tieferen Temperaturen drei Phasen mit nur sehr geringer Phasenbreite aus. Das bereits strukturell charakterisierte Ga_2Pd_5 zersetzt sich oberhalb 923°C und zerfällt unterhalb etwa 610°C eutektoid.



Aktualisiertes Phasendiagramm Ga-Pd im palladiumreichen Teil

Ga₃Pd₇ (peritektoide Zersetzung bei 881 °C) kristallisiert monoklin in einem eigenen Strukturtyp (C2/m, Z=2). Die Struktur kann formal beschrieben werden als aufgebaut aus [(GaPd_{6/2})₂]-Einheiten, die all-trans-Ketten von Ga-Atomen mit 10+2-Koordination beinhalten und [GaPd]-Gruppen, in denen die Ga-Atome von 8+4 Pd umgeben sind.

Die Kristallstruktur des ebenfalls in einem neuartigen Typ kristallisierenden **Ga₅Pd₁₃** (zehn kristallographisch verschiedene Atome, C2/m, Z=2; peritektoide Zersetzung bei 901 °C) ist bei formaler Beschreibung aus den gleichen Struktureinheiten aufgebaut wie Ga₃Pd₇. Dem größeren Palladiumgehalt der Verbindung entsprechend treten die [(GaPd_{6/2})₂]-Gruppen und [GaPd]-Einheiten hier im Anzahlverhältnis 2 : 1 auf.

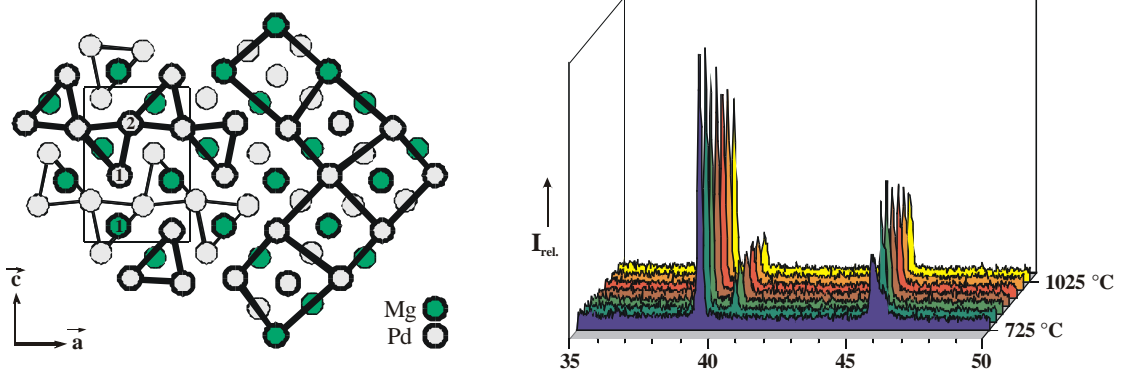


gleiche Baugruppen in den Kristallstrukturen von Ga₃Pd₇ und Ga₅Pd₁₃

BePd₂ kristallisiert tetragonal im MoSi₂-Typ (I4/mmm, Z=2) mit einem *c/a*-Achsverhältnis, das für Phasen mit einem erheblich größeren Atomradius der Majoritätskomponente typisch ist. Die Struktur der palladiumreichsten Phase dieses Systems **BePd₃** ist vom BRe₃-Typ (Cmcm, Z=4). Das Röntgenbeugungsbild einer Phase **Be_{1-x}Pd_{1+x}** wurde vorläufig hexagonal primitiv indiziert.

Bei Untersuchungen zum Ablauf der Iod-katalysierten Bildung von MgPd₂ wurde die Existenz von **Mg₃Pd₅** nachgewiesen. Die als metastabil eingestufte Verbindung ist das erste Beispiel einer im Ge₃Rh₅-Typ (Pbam, Z=2) kristallisierenden Phase, die mit einem Erdalkalimetall gebildet wird.

Die Festkörperstruktur von **MgPd₂** (peritektische Zersetzung bei 630 °C) ist vom Co₂Si-Typ (Pnma, Z=4), der als Ordnungsvariante einer fcc-Randlösungsphase aufgefasst werden kann. Am Beispiel des isotypen Ga_{1-x}Pd_{2+x} wird zusätzlich gezeigt, wie sich die Kristallchemie unter Beibehaltung des Strukturtyps mit steigendem Palladiumgehalt in Richtung auf eine regulär kuboktaedrische Umgebung aller Atome entwickelt.



links: Kristallstruktur von MgPd₂ (Co₂Si-Typ) und ihr Bezug zu der einer fcc-Randlösungsphase
rechts: Beobachtung der peritektischen Zersetzung von MgPd₃ mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Mit dem Al₃Zr-Typ (I4/mmm) bildet das sich bei 705 °C peritektisch zersetzende **MgPd₃** eine einfache tetragonale AB₃-Kristallstruktur aus. Unter Zersetzung in zwei kubische Phasen nimmt eine Legierung mit x_{Pd} = 0,75 unter Druck reversibel Wasserstoff auf.

Die widersprüchlichen Literaturangaben zu den Phasenbeziehungen im System Mg-Pt werden dahingehend ergänzt, dass die Zuordnung der Struktur von MgPt₃ zum AuCu₃-Typ bestätigt wird und **MgPt** zumindest zwischen 550 und 1200 °C im HgMn-Typ (P4/mmm, Z=1) kristallisiert.

1 Einleitung

Durch geschickte Optimierung von Zusammensetzung sowie thermischer und mechanischer Behandlung lassen sich intermetallische Phasen mit nahezu jedem gewünschten Eigenschaftsprofil herstellen. Bereits vor mehr als 4000 Jahren [1] machten sich Menschen im alten Orient die Tatsache zu Nutze, dass sich die Härte und Festigkeit von Kupfer durch ein Legieren mit schon geringen Mengen anderer Metalle wie Zink (Bildung von Messing) oder Zinn (Bronze) deutlich erhöhen lässt, ohne dass die Verarbeitbarkeit und - wie man heute weiß - die elektrische und thermische Leitfähigkeit erheblich gemindert werden. Durch streng definierte Mengen zahlreicher Zusätze und eine aufwendige Prozesstechnik entsteht aus sprödem Eisen der in der Industriegesellschaft so wichtige Hochleistungswerkstoff Stahl. In den letzten Jahrzehnten sind neuere Entwicklungen der Forschung an intermetallischen Phasen in das Blickfeld des technologischen Interesses gerückt wie z. B. die Entwicklung von Hochtemperaturwerkstoffen [2], Permanentmagneten [3], thermoelektrischen Materialien [4,5] oder Legierungen mit Formgedächtnis [6].

In Systemen, in denen die heteronuklearen Wechselwirkungen stark sind und die Atomradien der Legierungspartner sich nicht zu deutlich voneinander unterscheiden, bilden sich sehr stabile intermetallische Phasen. So schmilzt das violette Al_2Au [7] etwa bei der gleichen Temperatur wie reines Gold, AlPd liegt auch noch 80 K oberhalb des Schmelzpunkts von Pd in fester Form vor (vgl. Kapitel 4.1). Gleichzeitig sind in derartigen Systemen aus den gleichen Gründen Randlösungsphasen bei hohen Temperaturen - begünstigt durch einen positiven Entropiebeitrag - über weite Zusammensetzungsbereiche stabil. Unterhalb einer bestimmten Temperatur sind diese Mischkristalle jedoch thermodynamisch unbeständig bezüglich der Bildung einer geordneten Phase der selben Zusammensetzung oder einer Entmischung in mehrere feste Phasen. So skizziertes Verhalten zeigen unter anderem viele der als messingartig zu bezeichnenden binären Systeme aus an d-Elektronen reichen Übergangsmetallen und Hauptgruppenmetallen (oder Seltenerdeelementen); die in diesen Zweistoffsystemen gebildeten Phasen zeichnen sich durch große Standardbildungsenthalpien aus [8-11]. Die zugehörigen isobaren Zustandsdiagramme sind relativ komplex und verzeichnen eine erhebliche Anzahl diskreter intermetallischer Phasen, von denen einige keinen Zugang zur Schmelze haben und sich beim Erhitzen peritektoid oder kongruent unter Phasenumwandlung zersetzen [12,13].

Die Darstellung einer solchen sich im Festkörper zersetzenden Tieftemperaturphase durch Erschmelzen einer Legierung entsprechender Zusammensetzung mit nachfolgender Warmbehandlung gelingt dann nicht, wenn ihre obere Temperaturgrenze der Stabilität so niedrig liegt, dass die zur Ausbildung einer geordneten Kristallstruktur notwendige Diffusion der Atome makroskopisch nur äußerst langsam erfolgt [14]. Um diese kinetische Hemmung zu umgehen, ist eine Synthese dieser Phasen bei den Temperaturen anzustreben, bei denen sie stabil sind.

Die präparative Festkörperchemie hat ein breites Spektrum von Methoden entwickelt, die zur Synthese intermetallischer Phasen bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts der entsprechenden Legierungen genutzt werden können. Die Anwendung einer Reihe von Techniken ist auf sehr begrenzte lokale Bereiche einer Probe oder dünne Filme beschränkt. Größere Mengen phasenreiner Produkte können beispielsweise nach folgenden Verfahrensweisen erhalten werden:

- Mit Wasserstoff oder Ammoniak lassen sich bei etwa 1000 °C intermetallische Phasen durch Reaktion von Edelmetallen mit den Oxiden unedler Metalle herstellen (gekoppelte Reduktion [15,16]).
- Bei Reaktionen in Metallschmelzen können diese als inertes Medium fungieren [17] oder als reaktive Schmelze an der Produktbildung beteiligt sein [18].
- Durch eine Zersetzung metallorganischer Vorstufen werden Festkörper erhalten, die zumeist nahezu röntgenamorph anfallen [19].
- Legierungsbildung durch mechanische Aktivierung (mechanical alloying [20]) führt zu amorphen oder kristallinen Phasen, von denen einige bisher auf anderem Weg nicht hergestellt werden können [21].
- Bei der Umsetzung von Aluminium und Palladium in Gegenwart von Iod ist nicht nur die Bildung, sondern auch der chemische Transport einer intermetallischen Phase (AlPd_2) beobachtet worden [22].

Über den chemischen Transport intermetallischer Phasen mit Iod und die damit verbundenen thermodynamischen Aspekte ist vielfach berichtet worden ([23] als repräsentatives Beispiel). Der positive Einfluss des Halogens auf die Ausbildung grobkristalliner Produkte wurde ebenfalls häufig beobachtet (vgl. auch [24]). Mit der Zielsetzung, die Phasenbeziehungen in noch unzulänglich kartierten Zustandsgebieten binärer Zweistoffsysteme aufzuklären, neue Phasen aufzudecken, zu isolieren und anschließend zu charakterisieren, ist Iod nach gegenwärtigem Kenntnisstand erst in Einzelfällen eingesetzt worden.

Für Entwicklung einer optimierten Methodik zur Synthese intermetallischer Phasen in Gegenwart von Iod wurden palladiumreiche messingähnliche Systeme ausgewählt. Diese zeigen zumeist die oben geschilderten Eigenschaften einer breiten Randlöslichkeit des Hauptgruppenelements in Palladium sowie die Ausbildung einer Reihe (schon bekannter) intermetallischer Phasen, die durch hohe Bildungsenthalpien charakterisiert sind. Dies wird als Indiz für die Existenz möglicher weiterer, noch nicht aufgedeckter Phasen angesehen. Auch ist von noch ungeklärten Befunden zum Beispiel in den Systemen Al-Pd [25] und Ga-Pd [26] berichtet worden, deren Klärung erstrebenswert schien.

Neben der Verwendung in der Dental- und Elektroindustrie sowie als Katalysator etwa bei der großtechnischen Oxidation von Paraffinen oder bei Hydrierungsreaktionen [27] wird Palladium zunehmend bei der Entwicklung von Hochtemperaturwerkstoffen eingesetzt. Eine Umhüllung von aluminiumhaltigen „Superlegierungen“ wie AlNi_3 mit Palladium z. B. in Gasturbinen erweist sich als vorteilhaft, da an der Grenzfläche hochtemperatur-beständige Aluminium-Nickel-Palladium-Phasen gebildet werden [28,29].

Die vorliegende Arbeit ist so gegliedert, dass der Beschreibung der untersuchten Zweistoffsysteme und der im Speziellen charakterisierten intermetallischen Phasen ein übergreifendes Kapitel vorangestellt ist. Darin wird die im Rahmen dieser Arbeit systematisch eingesetzte Synthese nach der Iod-Methode hinsichtlich ihrer praktischen Anwendbarkeit in binären Zweistoffsystemen, thermodynamischer Aspekte sowie der Kinetik der Produktbildung beleuchtet.

Zu Beginn der Abschnitte, die sich mit den untersuchten binären Systemen befassen, wird ein Überblick über den Kenntnisstand gegeben. Im Anschluss folgt eine gemeinsame Darstellung aller im jeweiligen System erzielten phasenanalytischen Ergebnisse bevor die intermetallischen Phasen im Einzelnen besprochen werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten struktursystematischen Erkenntnisse werden im letzten Kapitel gemeinsam mit einem Überblick über die Strukturchemie palladiumreicher intermetallischer Phasen vorgestellt.

2 Präparation und Charakterisierung

2.1 Probenherstellung

Die Präparation der in dieser Arbeit vorgestellten intermetallischen Phasen erfolgte mit wenigen, im jeweiligen Abschnitt konkret beschriebenen Ausnahmen über Feststoff-Gas-Reaktionen unter Iod-Katalyse. Da sich Kapitel 3 ausführlicher mit thermodynamischen, kinetischen und mechanistischen Aspekten dieser Synthesemethode befasst, wird an dieser Stelle die Präparation lediglich in Form einer allgemeinen Arbeitsvorschrift dokumentiert:

Die Legierungen wurden im 200 - 500 mg-Maßstab durch Reaktion der in den entsprechenden Stoffmengenverhältnissen auf einer Analysenwaage eingewogenen, keiner zusätzlichen Reinigung unterworfenen reinen Elemente (Tabelle 2.1) unter Zusatz katalytisch aktiver Mengen Iod (in der Regel $< 0,05$ Stoffmengenäquivalente) in evakuierten Quarzglasampullen ohne räumliche Trennung der Edukte und Temperaturgradienten hergestellt. Die Ampullen (Länge ca. 6 cm, Innendurchmesser 8 bzw. 10 mm) wurden vor dem Beschicken mit den Edukten zweifach im Vakuum einer Drehschieberpumpe (RV3, Edwards) mittels eines Gebläsebrenners ausgeheizt. Um den Dampfdruck des Halogens während des Evakuierens niedrig zu halten, wurden die Ampullen zuvor (unter Argonatmosphäre; mindestens 5 Minuten) und währenddessen (Restdruck $p < 5 \times 10^{-3}$ mbar) mittels einer Aceton-Trockeneis-Kältemischung gekühlt, bevor an einem Gebläsebrenner abgeschmolzen wurde. Nach langsamem Aufheizen der Ampullen in elektrischen Widerstandsöfen (typischerweise mit einer Heizrate von 50 K h^{-1} auf $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend 20 K h^{-1} ; Öfen: Ströhlein und Eigenbau Universität Bonn; Temperaturkontrolle mit PtRh-Thermoelementen) wurde die je nach System und Fragestellung zwischen 550 und $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ liegende Endtemperatur für 24 bis 48 Stunden konstant ($\pm 3 \text{ K}$) gehalten. Der Abbruch der Reaktion erfolgte durch Abschrecken der Ampulle in einem Wasserbad. Bei größeren Mengen Iodzusatz war die Gasphase auch bei Reaktionsende in der Wärme schwach violett, ansonsten farblos. Zur Entfernung Iod-haltiger Nebenprodukte wurden die Präparate mit halbgesättigter wässriger Kaliumiodidlösung gewaschen; EDX-Untersuchungen belegten im Rahmen der Messgenauigkeit die Abwesenheit von Verunreinigungen. Die Produkte fielen in Form grauer mikrokristalliner Pulver an, die keine Reaktivität gegenüber Luft, Wasser sowie nicht-oxidierenden Säuren erkennen ließen.

Zur Durchführung von Temperexperimenten wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellte Proben in zuvor ausgeheizte Korundtiegel eingefüllt, die ihrerseits in Quarzglasampullen eingebracht wurden. Diese wurden evakuiert, abgeschmolzen und der gewünschten Warmbehandlung (7 Tage für $T < 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 - 60 Minuten für $T \geq 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$; Abschrecken im Wasserbad) unterworfen.

Tabelle 2.1: Liste der zur Synthese eingesetzten Elemente; Hilfsstoffe (Ethanol zur Unterstützung einer homogenen Verteilung der Präparate auf Probenträgern für die Röntgenbeugung usw.) sind nicht aufgeführt

Element	Bezugsquelle	Körnung *	Reinheit *
Aluminium	ChemPur	- 325 mesh	99,95 %
Antimon	Roth	Stücke	99,8 %
Arsen	ChemPur	Stücke	99,999 %
Beryllium **	Alfa	Stücke	99,95 %
Bismut	Marquardt	Perlen	99,99 %
Blei	Merck	keine Angabe	99,99 %
Brom	Merck	keine Angabe	99,8 %
Cobalt	Alfa	- 50 mesh	99,8 %
Gallium	Alpertone	Stücke	99,9999 %
Graphit	FB Chemie	- - -	- - -
Indium	Aldrich	- 100 mesh	99,99 %
Iod	Merck	keine Angabe	99,5 %
Iridium	Degussa	keine Angabe	100 %
Magnesium	Alfa	- 100 mesh	99,8 %
Nickel	Ventron	- 100 mesh	99,9 %
Palladium	Degussa	keine Angabe	99,9 %
	ChemPur	- 60 µ	99,9 %
	STREM	- 2 mm	99,9995 %
Phosphor (rot)	Alfa	- 100 mesh	99 %
Platin	ChemPur	- 60 µ	99,9 %
Rhenium	Alfa	keine Angabe	99,9 %
Rhodium	Degussa	keine Angabe	100 %
Ruthenium	Alfa	- 20 mesh	99,95 %
Scandium	ChemPur	Stücke	99,9 %
Schwefel	FB Chemie	Blume	- - -
Silicium	Alfa	- 100 mesh	99,9 %
Tellur	Heraeus	- 200 mesh	99,9 %
Titan	Merck	- 100 mesh	99,4 %
Vanadium	Ventron	Späne	99,7 %
Zink	ChemPur	0,5 - 1 mm	99,9999 %
Zinn	Ventron	- 20 mesh	99,9 %

* : nach Angabe des Herstellers

** : Der großen Toxizität des Berylliums und seiner Verbindungen [30,31] wurde dadurch Rechnung getragen, dass das Element bei allgemein kleinen Ansätzen (max. 6,5 mg Be) in Form von Stücken eingesetzt, die riesel-fähigen Produkte nicht gemörsert und alle (auch die nach röntgeno-graphischer Untersuchung zurückgewonnenen) Präparate bei Normaldruck in Glasampullen eingeschmolzen und gesondert aufbewahrt wurden.

2.2 Charakterisierung

Phasenanalyse und Strukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten

Aufgrund der Mikrokristallinität aller dargestellten Legierungen erfolgte nicht nur die Phasenanalyse sondern auch die Strukturbestimmung neu aufgedeckter intermetallischer Phasen aus Röntgenpulverdaten.

Seit der ersten voraussetzungsfreien Strukturbestimmung einer einfachen anorganischen Verbindung aus Röntgenpulverdaten mittels Patterson- und Fourier-Methoden haben die Entwicklung hochauflösender Diffraktometer samt Datenaufbereitungssoftware, leistungsfähiger Reflexentfaltungs- [32,33], Strukturlösungs- [33,34] und Rietveld-Programme [35-37], sowie der Einsatz von Neutronen- [38] und Synchrotronstrahlung [39] die Lösung selbst komplexer Strukturen aus Pulverdaten ermöglicht.

Neben der Schwierigkeit einer präzisen Extraktion einzelner Reflexintensitäten (u.a. bei Pseudosymmetrie und geringer Abweichung der Metrik von „idealen“ Werten) erschweren geringe Verunreinigungen der Proben sowie das Auftreten bevorzugter Orientierungen der Kristallite die Bestimmung komplexer Kristallstrukturen aus Pulverdaten allein. Neueste Entwicklungen, sogenannte Realraum-Ansätze, generieren Strukturmodelle unabhängig von den Beugungsdaten und beurteilen deren Qualität durch Vergleich des berechneten mit dem experimentellen Beugungsmuster. Bei der Suche nach dem globalen Minimum kommen Monte-Carlo-Methoden [40], Methoden des „simulierten Temperns“ [41], des „genetischen Algorithmus“ [42] sowie die kombinierte Optimierung der Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Diffraktogramm und der potentiellen Energie des Systems („Pareto-Optimierung“ [43]) zum Einsatz.

Zum Zwecke der Phasenanalyse wurden von allen dargestellten Proben Filmaufnahmen nach dem Guinier-Verfahren [44] (Kamera: Guinier-System 600, Huber; Cu K α_1 -Strahlung) angefertigt. Die Beugungswinkel wurden durch Vermessen der Filme mit einem Koinzidenzmaßstab (Genauigkeit $\pm 0,02^\circ$ in 2Θ) bestimmt, die relativen Reflexintensitäten visuell abgeschätzt. Eine Korrektur der Reflexlagen (Programm KORGUI [45]) erfolgte über die Standardreflexe des den Proben als Standard beigemengten hochreinen Siliciums [46]. Zur Identifizierung einzelner Phasen wurden die Guinier-Aufnahmen mit Filmen phasenreiner Präparate oder simulierten Histogrammen strukturell bekannter Phasen (Programm LAZY-PULVERIX [47]) verglichen. Nach Indizierung der einer Phase zugehörigen Reflexe wurden deren Gitterparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (Programm ASIN [45]).

Röntgenpulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur (Probenmenge: 5 - 50 mg) wurden in Reflexion (Bragg-Brentano-Geometrie) auf einem X'Pert MPD-Diffraktometer (Cu K α -Strahlung; 40 kV, 40 mA, gekrümmter sekundärseitiger Graphitmonochromator, Szintillationszähler, Philips) aufgenommen. Eine geschliffene Siliciumscheibe diente als Nulluntergrundprobensträger.

Desweiteren wurden Messungen an einem Multi-Purpose-Diffraktometer StadiMP (Stoe) mit asymmetrischem Ge(111)-Primärmonochromator (Cu K α_1 -Strahlung, 40 kV, 40 mA) und linearem ortsempfindlichem Detektor mit Sollerspalt unter kontinuierlicher Probendrehung auf einem Nulluntergrundprobensträger in Bragg-Brentano-Geometrie im 2 Theta : Omega-Modus durchgeführt.

Hochtemperaturmessungen bis 1000 °C erfolgten in einer Heizkammer (Typ 0.65.1, Stoe) an in Quarzglas ($\varnothing = 0,2$ mm) eingeschmolzenen Präparaten unter kontinuierlicher Proben-drehung an einem Theta-Theta-Diffraktometer (Stoe) mit ortsempfindlichem Detektor und Sollerspalt zwischen Probe und Detektor im 2 Theta-Scan-Modus (Cu K α -Strahlung, 40 kV, 50 mA).

Bei weiterführenden orientierenden Testmessungen am Theta-Theta-Diffraktometer X'Pert PW3050 (Philips; Co K α -Strahlung; gebogener Graphitsekundärmonochromator und Proportionalzählrohr) mit einer Hochtemperaturkammer HDK2.4 (Johanna-Otto) im Vakuum ($p < 10^{-5}$ mbar) wurde ein MgO-Einkristall als inerte Probenunterlage zwischen Tantalheizband und Probe (palladiumhaltige intermetallische Phase) gebracht. Die bei hohen Temperaturen aufgenommenen Diffraktogramme waren infolge der für diese Messanordnung noch nicht durchgeführten Kalibration für die Temperatur sowie starker Untergrundstrahlung durch den MgO-Einkristall (obwohl im Offsetmodus: $\Theta = 2\Theta/2 - 2^\circ$ gemessen wurde) wenig aussagekräftig

Bei Identifizierung einer neuen Phase auf Guinier-Aufnahmen wurden die ihr zugehörigen Reflexe fünffach ausgelesen, die für die Bragg-Orte erhaltenen Werte arithmetisch gemittelt. Der Versuch ihrer Indizierung mit Hilfe von Routinesoftware [48-50] war selbst bei Einführung von Zusatzrestriktionen (z. B. Beschränkung des Zellvolumens, Vorgabe eines Gitterparameters) in der Hälfte der auftretenden Fälle nicht erfolgreich. Bei diesen Phasen (sowohl ihre bei kleinsten Beugungswinkeln beobachteten als auch die stärksten Reflexe haben „ungewöhnliche“ Indizierungen) musste die Elementarzelle bei Kenntnis von Randbedingungen (mittleres Atomvolumen, Ähnlichkeiten zu den Reflexmustern von im Phasendiagramm benachbarten Phasen) durch Ausprobieren gefunden werden (siehe Kapitel 4 und 5).

Nach Identifizierung, Isolierung und Indizierung einer Phase wurde die höchstsymmetrische mit der Metrik und den beobachteten Reflexbedingungen vereinbare Raumgruppe ermittelt. Unter Vorgabe dieser Symmetrie wurde aus den integralen Intensitäten eines

Röntgenpulverdiffraktogramms (Datenaufbereitung mithilfe des im Arbeitskreis Prof. Harbrecht entwickelten Computerprogramms DIFFRAKT) mittels direkter Methoden (EXPO [33]) ein Strukturmodell errechnet. Bei kristallchemisch sinnvoller Teststruktur erfolgte eine Verfeinerung dieses Modells über eine Rietveld-Profilanpassung (X'Pert Plus [51]). Im letzten Zyklus der Verfeinerung wurden alle Parameter (Skalierungsfaktor, Nullpunktverschiebung, Untergrundanpassung, Gitterparameter, Reflexbreiten und Positions- und thermische Auslenkungsparameter aller Atome gleichzeitig und unabhängig voneinander verfeinert. Nur in vermerkten Ausnahmefällen wurden die thermischen Auslenkungsparameter der leichteren Atome gekoppelt oder fixiert.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und Rasterelektronenmikroskopie

Die Morphologie ausgewählter Legierungen sowie ihre chemische Zusammensetzung wurde mittels eines Rasterelektronenmikroskopes (CS 4DV, Cam Scan; EDX-System mit SiLi-Detektor: Noran Instruments) untersucht [52].

Die Proben wurden auf einen Träger mit selbstklebender Graphitoberfläche aufgebracht und dieser in der evakuierbaren Probenkammer des Rasterelektronenmikroskopes (REM) montiert. Die an einer Wolfram-Glühkathode erzeugten Elektronen wurden durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung (hier: 30 kV) mit Hilfe elektromagnetischer Linsen auf die Probenoberfläche fokussiert. Bei Wechselwirkung dieser energiereichen Elektronen mit der Probe entstehen Ionen in energetisch angeregten Zuständen, die sich unter Freisetzung von Röntgenquanten stabilisieren. Elemente haben daher charakteristische Röntgenspektren (K-, L-, ... -Linien), so dass durch eine energiedispersive Detektion der Röntgenstrahlung bei der EDX (engl. Energy Dispersive Analysis of X-rays) eine qualitative Elementaranalyse erfolgen konnte; überdies wurden die Intensitäten der Emissionslinien zu einer semiquantitativen Bestimmung der Zusammensetzung der Probe genutzt.

Im Scan-Modus rastert der Primärelektronenstrahl die Probenoberfläche zeilenweise ab. Die dabei erzeugten Rückstreu- und Sekundärelektronen wurden mittels eines Szintillationszählers detektiert, das so erhaltene ortsabhängige Signal zur Erzeugung eines indirekten Bildes der Probe genutzt.

Differential-Raster-Kalorimetrie (DSC)

Die Differential-Raster-Kalorimetrie (DSC, engl. Differential Scanning Calorimetry) ist als Methode zur Detektion von thermodynamischen Vorgängen ein wichtiges Hilfsmittel bei der Aufklärung der Phasendiagramme von Metallegierungen. In Kombination mit (temperatur-abhängigen) röntgenographischen Untersuchungen an Proben verschiedener thermischer Vorgeschichte erlaubt sie die Bestimmung der invarianten Zustandspunkte eines Systems sowie eine Angabe der mit den thermochemischen Prozessen verbundenen Enthalpieänderungen.

Die thermochemischen Ergebnisse wurden mit Hilfe eines Geräts Setsys 16/18 (Setaram) erzielt. Die zu Tabletten gepressten Proben (15 - 90 mg) wurden in verschlossenen Korundtiegeln unter Argonatmosphäre in zyklischen Temperaturprogrammen bei Aufheiz- und Abkühlraten von 10 K min^{-1} untersucht. Eine merkliche Gewichtsänderung der Tiegel wurde in keinem Fall beobachtet. Bei einer Obergrenze der Temperatur deutlich unterhalb des Schmelzpunktes/-bereiches erschienen die Tabletten nach Erkalten optisch unverändert, aufgeschmolzene Proben waren in allen Fällen nahezu kugelförmig und metallisch glänzend.

Die Kalibrierung von Temperatur und Enthalpie erfolgte über die Schmelzvorgänge [53] von Al und Ag, jeweils bestimmt in Korundtiegeln. Bei allen im Folgenden vorgestellten Zahlenwerten handelt es sich um die arithmetischen Mittelwerte von unabhängigen Messungen an mindestens zwei unterschiedlichen Proben. Hierbei wurden, wenn nicht gesondert vermerkt, ausschließlich die thermischen Effekte des zweiten Aufheiz-/Abkühl-prozesses zur Auswertung herangezogen. Bei inhomogenen Proben wurden die molaren Reaktionsenthalpien unter Verwendung der in röntgenographischen Untersuchungen errechneten Mengenverhältnisse abgeschätzt. Als Temperatur der thermochemischen Prozesse wird der mit Hilfe der Gerätesoftware bestimmte Onsetpunkt [53] verwendet. Alle im Rahmen dieser Arbeit angegebenen Enthalpien sind auf ein Mol Atome (nicht Formeleinheiten) bezogen. Für A_xB_y gilt: $\Delta H^* = \Delta H / (x + y)$.

Die ab dem zweiten Temperaturzyklus beim Aufheizen beobachteten Umwandlungs- und Reaktionstemperaturen und -enthalpien waren nach hinreichend langer zwischenzeitlicher Temperung der Proben bei 500 - 800 °C vor einer erneuten Messung bis auf die explizit genannten Ausnahmen innerhalb enger Grenzen ($\pm 3 \text{ K}$ bzw. ca. 20 % der berechneten Enthalpie) konstant und im Einklang mit den Ergebnissen von röntgenographischen Untersuchungen getemperter Proben. Beim Abkühlen waren in allen untersuchten Systemen ausgeprägte Unterkühlungseffekte zu beobachten. Reaktionen oder Umwandlungen, die unterhalb von 800 °C in fester Phase stattfinden, waren beim Erkalten mit 10 K h^{-1} oft nicht zu beobachten.

Messung des elektrischen Widerstandes

Der elektrische Widerstand ausgewählter, röntgenographisch phasenreiner Präparate wurde temperaturabhängig (12 K $\leq T \leq$ RT) nach einer Vierpunkt-Gleichstrom-Methode [54] bestimmt. Hierzu wurden die mikrokristallinen Proben bei Raumtemperatur mit ca. 10 kN zu Stäbchen mit einer Grundfläche von $13 \times 2 \text{ mm}^2$ und einer Höhe von 1 - 2 mm gepresst und anschließend in evakuierten Quarzglasampullen bei der ursprünglichen Synthesetemperatur (zumeist 600 °C) für 8 - 24 Stunden thermisch nachbehandelt.

Als Probenträger diente ein Kupferblech, auf das zur elektrischen Isolation ein dünnes Glimmerplättchen geklebt wurde. Die Stäbchen wurden mit Wärmeleitfähigkeitspaste auf dem Glimmer fixiert und an vier auf einer Gerade liegenden Punkten über Silberleitlack mit feinen Kupferdrähten kontaktiert. Der Probenträger wurde in einem evakuierbaren (Messung bei $p < 10^{-5} \text{ mbar}$) Probenraum auf einen heizbaren Heliumcryostaten montiert (CTI-Cryogenics: 8200 Compressor; Cryodyne Refrigerator 22 CP, Cryophysics, Darmstadt), der mit einer Temperaturgenauigkeit von 0,1 K im Bereich von 8 - 330 K zu regeln war (330 Autotuning Temperature Controller, Lake Shore, Westerville).

Bei konstantem, über die äußeren Kontakte fließendem Gleichstrom (zumeist 100 mA; Konstantstromquelle TR 6142, Advantest, Tokyo) wurde der Spannungsabfall an den inneren Kontakten bestimmt (Spannungsmessgerät 34420A, Hewlett Packard, Loveland). Die Messung erfolgte in Temperaturschritten von 2 - 4 K nach mehrminütiger Temperaturkonstanz ($\Delta T < 0,2 \text{ K}$) an jedem Messpunkt. Um Fehler in der Spannungsmessung zu vermeiden, die aus Thermospannungen resultieren, wurde die Stromrichtung pro Messpunkt je einmal umgekehrt. Da die Thermospannung ihre Polarität beibehält, wird sie so bei einer arithmetischen Mittelwertbildung eliminiert. Die Berechnung des spezifischen Widerstandes ρ erfolgte aus den Messwerten und den unter einem Lichtmikroskop bestimmten Abmessungen der Probe und dem Abstand der inneren Kontakte nach:

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot \frac{h \cdot b}{d}$$

mit	U	=	gemessener Spannungsabfall [V]
	I	=	Stromfluss [A]
	h,b	=	Höhe und Breite des Stäbchens [m]
	d	=	Abstand der inneren Kontakte [m]

Bei jeder Probe wurde sowohl eine Abkühl- als auch eine Aufheizkurve aufgenommen.

Messung der magnetischen Eigenschaften

Feld- und temperaturabhängige Messungen der Magnetisierung von AlPd_3 sowie AlPd_5 wurden an einem Quanteninterferometer [55] (SQUID; engl. Superconducting Quantum Interference Device; Gerät: MPMS, Quantum Design, San Diego) mit jeweils ca. 150 mg Substanz in Probenhaltern aus Gelatine bei Magnetfeldern von 100 G bis 30 kG zwischen Raumtemperatur und 4 K durchgeführt. Die Kalibrierung des Magnetometers wurde mittels der Messung eines Palladiumzylinders bekannter Suszeptibilität erreicht.

Die Molsuszeptibilitäten χ_{mol} der Proben berechnen sich aus der Magnetisierung über Korrekturen für den Diamagnetismus des Probenhalters sowie der Atomkerne [56] nach folgender Gleichung [57] :

$$C_{\text{mol}} = \frac{(M - D_{\text{PH}}) \cdot m}{m_e \cdot H} - C_{\text{dia}}$$

mit	M	=	gemessene Magnetisierung [emu]
	D_{PH}	=	diamagnetischer Beitrag des Probenhalters [emu]
	m	=	molare Masse der Probe [g mol^{-1}]
	m_e	=	Einwaage [g]
	H	=	Feldstärke [G]
	χ_{dia}	=	diamagnetische Molsuszeptibilität der Probe [emu

$\text{mol}^{-1}]$

Die so berechnete Molsuszeptibilität kann mit der Beziehung

$$\chi(\text{SI}) = 4 \pi \chi(\text{cgs})$$

von cgs-Einheiten (vgl. engl. centimetre-gramme-second) in SI-Einheiten umgerechnet werden.

Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Resonanzfrequenz ν_m des Kernspins magnetischer Atomkerne (d. h. mit Kernspinquanten-
zahl $I \neq 0$) ist bei elektrisch leitenden Substanzen durch Wechselwirkung mit dem
Spinparamagnetismus der Leitungselektronen im Vergleich zu der eines diamagnetischen
Isolators ν_i um den sogenannten Knight-Shift K verschoben [58].

$$K = (\nu_m - \nu_i) / \nu_i$$

Somit sind NMR-Spektren metallischer Substanzen in komplizierter Weise von der
Elektronenstruktur (der Zustandsdichte insbesondere der s-Elektronen an der Fermi-Kante)
abhängig und keiner einfachen Interpretation zugänglich. Dennoch gelingt es, durch aufwendige
temperatur- und druckabhängige Messungen bei Auswertung des Knight-Shifts, der
Linienbreiten sowie der Relaxationszeiten sowohl strukturelle Phasenübergänge [59] als auch
magnetische Ordnungsprozesse [60] zu verfolgen. Ebenso sind NMR-Studien hilfreich bei der
Aufklärung der (elektronischen) Struktur von Quasikristallen [61,62].

Die in dieser Arbeit vorgestellten ^{27}Al -MAS-Messungen (engl. Magic Angle Spinning) wurden
an der Ludwig-Maximilians-Universität München (Dr. Jürgen Senker) und an der Universität
Dortmund (Dr. Frank Haarmann; Festkörper-Impulsspektrometer MSL 400 P mit
Standardprobenkopf HP.BB X, Bruker Physik, Karlsruhe; Messfrequenz: 104,262 MHz,
phasenzyklisierter 90-Grad-Puls) durchgeführt. Die zu untersuchenden mikrokristallinen Proben
wurden im Gewichtsverhältnis 1:10 in einen handelsüblichen Zweikomponentenkleber
eingebettet (zusammen ca. 1 g), um den Kontakt der Metallkörner zu minimieren; in Metallen ist
aufgrund des Skin-Effekts das Signal proportional zu dessen Oberfläche [63].

Als Referenz der Probenfrequenz wurde eine 1 molare AlCl_3 -Lösung verwendet.

Bandstrukturechnungen

Die elektronische Struktur ausgewählter Phasen wurde ausgehend von Bandstrukturechnungen nach dem Extended-Hückel-Typ [64], einer LCAO-Methode (engl. Linear Combination of Atomic Orbitals [65]) untersucht. Die Berechnung der Bandstruktur erfolgt hierbei durch eine Entwicklung der Wellenfunktionen nach Bloch-Summen, den Linearkombinationen atomarer Wellenfunktionen. Das Blochorbital \mathbf{j}_{ka} eines Atomorbitals \mathbf{f}_a berechnet sich nach folgender Formel, wobei \mathbf{R} ein Gittervektor (Berücksichtigung von Translationssymmetrie), \mathbf{k} ein Wellenvektor aus der ersten Brillouinzone und \mathbf{r} der Ortsvektor des betreffenden Atomes sind.

$$\mathbf{j}_{ka} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{f}_a(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

Die Ergebnisse können als Zustandsdichte DOS (engl. Density of States) dargestellt werden. Hier liefert die Auftragung der Energie gegen die Anzahl der Energieniveaus innerhalb eines Energieintervalls ein Histogramm, das zumeist noch einer Glättung mit einer Gaußfunktion unterworfen wird.

Die Berechnung von Mulliken-Überlappungspopulationen MOP (engl. Mulliken Overlap Population) gibt einen Einblick über die Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen Atomen [66]. Sie setzt sich zusammen aus der Addition der jeweils paritätisch aufgeteilten Überlappungspopulationen $2 c_i c_j S_{ij}$ (c_i, c_j : orbitalspezifische Konstanten, S_{ij} : Überlappungsintegrale) über alle Orbitale zweier gegebener Atome über alle besetzten Kristallorbitale (Energieniveaus). Wird die Zustandsdichte mit der Überlappungspopulation gewichtet, kommt man zur Kristallorbital-Überlappungspopulation COOP (engl. Cystal Orbital Overlap Population), einer hilfreichen Darstellung zur Analyse der Bindungswechselwirkungen.

Die in Kapitel 4 über das System Al-Pd dokumentierten Bandstrukturechnungen wurden mit Hilfe des Programmpaketes EHMACC [67] durchgeführt. Alle Atomorbitalparameter und Valenzzustands-Ionisierungsenergien wurden hierzu der Literatur entnommen [68-70]. Der Versuch, stattdessen zuvor über iterative Ladungsrechnungen zu „optimierten“, dem untersuchten System angepassten Ionisierungsenergien zu gelangen, führte zu keinem sinnvollen Ergebnis.

3 Synthese intermetallischer Phasen nach der Iod-Methode

Über eine gezielte Synthese binärer intermetallischer Phasen aus den Elementen in Feststoff-Gas-Reaktionen unter Iod-Zusatz ist mehrfach berichtet worden [25,71-78]. Da diese Art der Reaktionsführung (im Folgenden „Iod-Methode“ genannt) im Zuge der vorliegenden Arbeit systematisch zur Aufdeckung neuer, sich im Festkörper bildender bzw. zersetzender Phasen eingesetzt worden ist und die in der Literatur zu findenden Angaben zu thermodynamischen und mechanistischen Aspekten spärlich sind und zum Teil den erzielten Ergebnissen widersprechen, sollen in diesem Kapitel einige Aspekte der Iod-katalysierten Bildung intermetallischer Phasen näher beleuchtet werden. Hierbei wird insbesondere die Synthese mikrokristallin anfallender (Abbildung 3.1) binärer intermetallischer Phasen aus Palladium und einem elektropositiven Hauptgruppenelement in evakuierten Quarzglasampullen nach folgender Reaktionsgleichung (siehe Präparation, Kapitel 2.1) diskutiert:

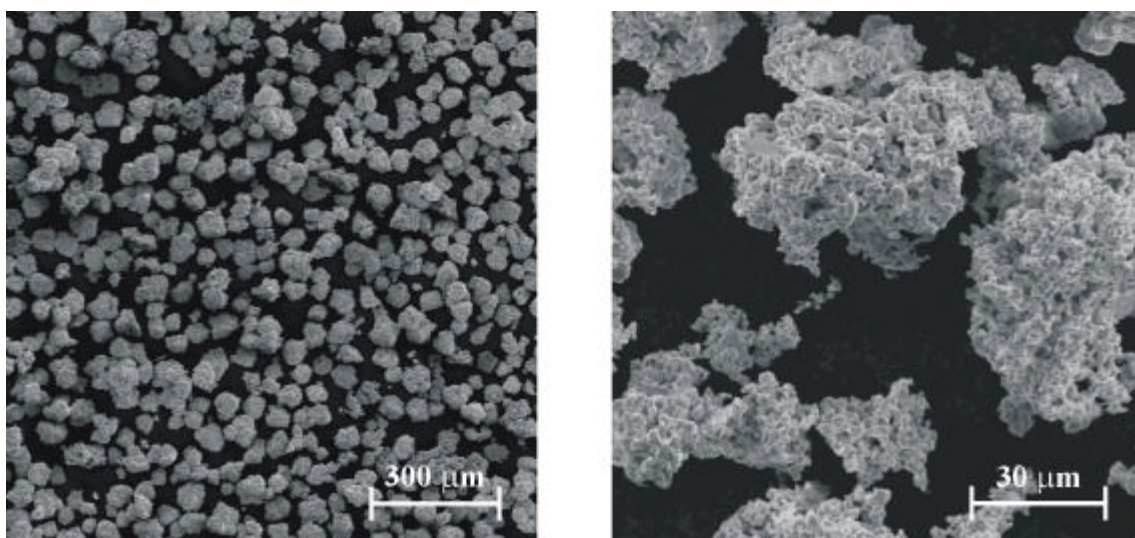
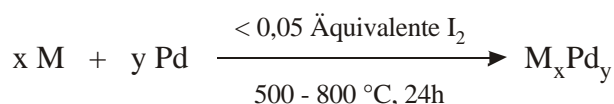
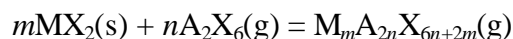


Abbildung 3.1: REM-Aufnahmen typischer Produkte; Überblick ($\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$, links) und Detail (AlPd_5 , rechts)

Zusammensetzung der Gasphase und chemischer Transport

Palladium ist mit Halogenen alleine zwischen Raumtemperatur und $600 \text{ } ^\circ\text{C}$ praktisch nicht transportierbar. Der Einsatz von $\text{Cl}_2 + \text{Al}_2\text{Cl}_6$ führt zu starkem Transport des Metalls ($400 \rightarrow 600 \text{ } ^\circ\text{C}$), die Verwendung von $\text{I}_2 + \text{Al}_2\text{I}_6$ resultiert hingegen in der Abscheidung einer intermetallischen Phase (AlPd_2) in der heißen Zone [22].

Allgemein führt der Zusatz von Al_2Cl_6 , Fe_2Cl_6 oder Al_2I_6 beim chemischen Transport der schweren Platinmetalle sowie der Münzmetalle in Gegenwart von Halogenierungsmitteln (HCl , Cl_2 , I_2) zu deutlich gesteigerten Transportraten der Metalle bzw. ihrer Halogenide (Ausnahme: Osmium) [22]. In vielen dieser und anderer Systeme sind zwischen 500 und 1000 K in der Gasphase komplexe, ternäre Halogenide nachgewiesen worden, die nach:



mit	A	=	Al, Ga, In, Fe
	X	=	Cl, Br
	M	=	Be, Mg, Nd, Cr, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn usw.

gebildet werden [79-83].

Die Struktur von Al_2PdCl_8 (Abbildung 3.2, Tabelle 3.1) besteht sowohl in der Gasphase (bei 500 - 800 K [81,84]) als auch im Festkörper [83] aus diskreten Molekülen, in denen Pd(II) nahezu quadratisch-planar von Chloridliganden koordiniert ist, die Brückenfunktion zu zwei terminalen Gruppen mit nahezu tetraedisch koordiniertem Al(III) ausüben. Die entsprechenden Bromid- und Iodid-Komplexe weisen deutlich geringere Bildungskonstanten auf [85]. Ob die hier beschriebenen Komplexe die hauptsächlich für eine Produktbildung intermetallischer Phasen bei der Synthese nach der Iod-Methode ausschlaggebenden Spezies sind, kann allerdings nicht entschieden werden.

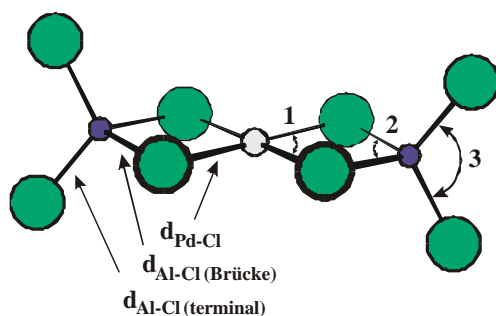


Abbildung 3.2: Struktur von Al_2PdCl_8

Tabelle 3.1: Struktur von Al_2PdCl_8

Al_2PdCl_8	Gasphase	Festkörper
$d_{\text{Pd-Cl}}$	227 pm	231,1 / 231,5 pm
$d_{\text{Al-Cl (Brücke)}}$	227 pm	221,1 / 221,3 pm
$d_{\text{Al-Cl (terminal)}}$	205 pm	207,0 / 208,0 pm
$\angle 1 \text{ Cl-Pd-Cl}$	87°	$87,23^\circ$
$\angle 2 \text{ Cl-Al-Cl}$	87°	$92,33^\circ$
$\angle 3 \text{ Cl-Al-Cl}$	122°	$115,11^\circ$

Bei Einsatz sehr geringer Mengen Iod bei der Darstellung der intermetallischen Phasen aus Palladium und einem Hauptgruppenmetall M ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) erscheint die Gasphase während der gesamten Synthesereaktion praktisch farblos. Wird der Eduktmischung erheblich mehr Iod zugegeben, deutet ihre violette Farbe auch bei Reaktionsende die Anwesenheit freien Iods in der Gasphase an. Ebenso schlagen sich in diesem Fall beim Abschrecken helle Festkörper nieder, die zumeist heftig hydrolysieren und als Hauptgruppenelementiodide identifiziert werden. Enthält der Ansatz Iod in annähernd oder ebenso großen Stoffmengen wie

Metall, so beobachtet man im System Al-Pd-I die Bildung plättchenförmiger Kristalle des tetragonal kristallisierenden Subiodids AlPd_5I_2 [25] sowie von $\beta\text{-PdI}_2$ (Abbildung 3.3).

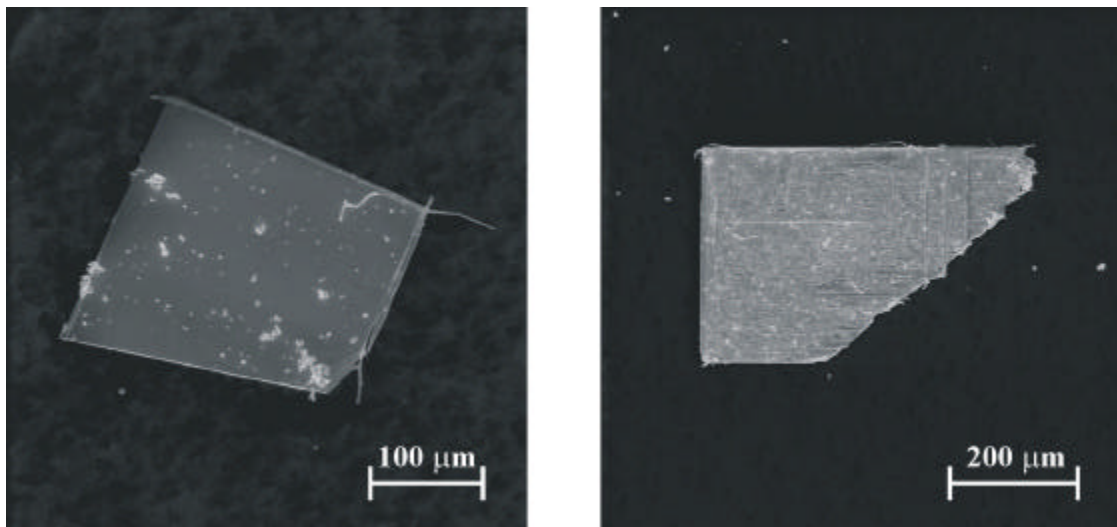


Abbildung 3.3: REM-Aufnahmen von AlPd_5I_2 (links) und $\beta\text{-PdI}_2$ (rechts)

Bei Versuchen, durch räumlichen Transport mit Iod im System Al-Pd größere Einkristalle aller im Phasendiagramm verzeichneten palladiumreichen Phasen zu gewinnen, konnten bei Variation der Eduktzusammensetzung und bei Reaktionen in unterschiedlichen Temperatur-gradienten lediglich elementares Palladium oder AlPd_2 [22] in grobkristalliner Form auf der heißen Seite der Ampulle (600 °C) isoliert werden. Weitere Experimente zur Kristallzüchtung in den anderen untersuchten Systemen wurden nicht durchgeführt, statt dessen erfolgte die Synthese der Legierungen ohne räumliche Trennung der Edukte und ohne Temperatur-gradienten.

Reaktionen mit der Ampullenwand

Überschreitet die Synthesetemperatur einen von der Eduktzusammensetzung abhängigen Wert, kommt es zur Reaktion mit der Innenwand der Quarzglasampulle, die sich zunächst in der Bildung eines weißen Niederschlags an der Innenseite der Ampulle bemerkbar macht. Die experimentellen Erfahrungen belegen, dass diese Nebenreaktion bis zu einer bestimmten kritischen Temperatur nicht beobachtbar und somit vernachlässigbar ist, während bei deren Überschreitung um 50 K die Reaktion der Edukte mit der Ampullenwand zur Hauptreaktion wird - in diesem Fall sind die Ampullenwände bei Reaktionsende von Rissen durchzogen und sehr spröde oder die Ampulle ist schon bei hoher Temperatur auseinandergefallen.

Es zeigt sich, dass diese Nebenreaktion um so bereitwilliger abläuft, je größer der Stoffmengenanteil an Hauptgruppenmetall im Ansatz ist (Tabelle 3.2). Während in den

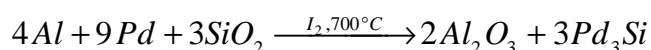
Systemen Al-Pd und Ga-Pd nach orientierenden Untersuchungen auch die palladiumarmen Phasen quantitativ nach der Iod-Methode zugänglich sind, gelingt in den Systemen Mg-Pd und Be-Pd zwar die Darstellung palladiumreicher Legierungen, doch schon eine Präparation der Phasen mit äquiatomarer Zusammensetzung ist hier nur unter sehr vorsichtiger Temperaturführung mit äußerst geringen Aufheizraten möglich.

Im Vergleich der untersuchten Systeme toleriert Gallium als Reaktionspartner mit mehr als 800 °C die höchste Temperatur, bei der noch keine Reaktion mit der Quarzglaswand zu detektieren ist (Tabelle 3.2). Die Legierungsbildung von Palladium mit Magnesium und Beryllium erfolgt bei maximal 600 bzw. 550 °C frei von Nebenreaktionen.

Tabelle 3.2: Grenzen der Synthetisierbarkeit nach der Iod-Methode

System	bei einer Zusammensetzung	Synthese möglich bis
Be-Pd	$x_{\text{Be}} \leq 0,50$	$\sim 550 \text{ °C}$
Mg-Pd	$x_{\text{Mg}} \leq 0,50$	$\sim 600 \text{ °C}$
Al-Pd	$x_{\text{Al}} > 0,50$	$< 700 \text{ °C}$
Ga-Pd	$x_{\text{Ga}} > 0,50$	$\geq 800 \text{ °C}$

Die beispielsweise bei 700 °C im System Al-Pd-I belegbare Reaktion (vgl. [25]) der Edukte mit der Quarzglasampulle kann röntgenographischen Befunden zufolge nach folgender Gleichung formuliert werden:



Hierbei erzeugt Pd_3Si (in manchen Ansätzen enthält das Produkt auch Pd_2Si) bei Guinier-Aufnahmen sehr scharfe Röntgenbeugungsreflexe, wohingegen das Aluminiumoxid in einigen Fällen als $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, in anderen jedoch röntgenamorph anfällt.

Während schon die Reaktion von Aluminium und während der Synthese aus Aluminium und Iod gebildetem Aluminiumiodid mit Quarzglas nach thermodynamischen Überlegungen [86] bereitwillig ablaufen sollte, wird diese Triebkraft durch die Bildungsenthalpie der Pd-Si-Phase noch vergrößert. Dennoch scheint auch hier eine kinetische Hemmung für das Ausbleiben dieser Reaktion unterhalb einer systemspezifischen Temperatur verantwortlich zu sein.

Thermodynamische Aspekte

Grundlage und Bedingung der Anwendbarkeit der Iod-Methode in vielen Zweistoffsystemen sind die gleichzeitige Überführbarkeit beider Edukte in die Gasphase unter den Reaktionsbedingungen (s. o.) einerseits und andererseits hinreichend große Bildungsenthalpien der intermetallischer Phasen, um einen katalytischen Reaktionsverlauf gegenüber der Bildung binärer oder ternärer Halogenide zu bevorzugen (vgl. Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Bildungsenthalpien^{a)} ΔH_f^{*298} [88,89] ausgewählter Festkörper [kJ mol⁻¹]

Al-Halogenide		Pd-Halogenide		zum Vergleich	
AlF ₃	-378	PdF ₂	-156	MgCu ₂	-8
AlCl ₃	-176	PdCl ₂	-58	NiAs	-36
AlBr ₃	-128	PdBr ₂	- - -	AlP	-80
AlI₃	-76	PdI₂	-21	AlPd₂	-85

^{a)} für A_xB_y gilt: $\Delta H^* = \Delta H / (x + y)$

Unter diesen Bedingungen reagiert das Iod zu Beginn der Reaktion mit den Edukten und überführt einen Teil davon in die Gasphase, ohne dass alle hieran beteiligten Spezies im Einzelnen angegeben werden können. Ist die anschließende Reaktion zwischen den in der Gasphase anwesenden Molekülen mit dem Bodenkörper unter Bildung intermetallischer Phase (zunächst veränderlicher Zusammensetzung) und Wiederfreisetzung von Iod exotherm, so wirkt das Halogen in katalytischer Weise. Aufgrund des geringen Stoffmengenanteils im Ansatz und der Kenntnis, dass zumindest ein Teil hiervon unter den Reaktionsbedingungen molekular vorliegt (s. o.) ist eine Veränderung der Zusammensetzung des Bodenkörpers durch das anwesende Iod zu vernachlässigen. Die gebildeten Legierungen enthalten die konstituierenden Elemente somit praktisch im Stoffmengenverhältnis der Einwaage.

Intermetallische Phasen sehr hoher Standardbildungsenthalpien werden zwischen den Übergangsmetallen der 8. Nebengruppe (Gruppen 8 - 10) und den Elementen der 2. und 3. Hauptgruppe sowie den Seltenerdmetallen gebildet [9-11]. Dabei werden innerhalb eines binären Systems die am stärksten negativen Werte zumeist für Zusammensetzungen nahe oder gleich der äquiatomaren gemessen und / oder berechnet.

Zumindest in diesen oder nach der Stellung der beteiligten Elemente im Periodensystem ähnlichen Systemen (Abbildung 3.4) bietet die Iod-Methode einen einfachen Zugang zu den im Temperaturbereich oberhalb 500 °C sich bildenden Phasen und ermöglicht damit die Aufklärung unvollständig kartierter Zustandsgebiete von Zweistoffsystemen.

Verhalten bei schnellem Aufheizen

Da die Legierungsbildung in den untersuchten Systemen unter großer Wärmetönung verläuft, ist ein langsames Aufheizen der Ampullen bei der Synthese von Wichtigkeit, um ein Einsetzen der Reaktion und Vorreagieren der beteiligten Komponenten deutlich vor Erreichen der Maximaltemperatur zu erreichen. Beim Versuch, im System Al-Pd homogene Proben zu erschmelzen, legieren die Komponenten ab etwa 900 °C (Schmelzpunkt von Pd: 1555 °C), erhitzen von selbst auf Weißglut und schleudern flüssiges Metall aus dem Reaktions-tiegel [90].

Werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift vorbereitete Ampullen, die Al und Pd im Stoffmengenverhältnis 1 : 2 enthalten nicht langsam aufgeheizt sondern direkt in einen 600 °C heißen Ofen gelegt, findet innerhalb weniger Sekunden eine heftige Reaktion unter Aussendung von Lichtblitzen statt, die entweder zur Bildung duktiler massiver Kugeln mit metallischem Glanz oder ungleich größeren Hohlkugeln (Abbildung 3.5) führt. Die spröden Bruchstücke zeigen auf Röntgenbeugungsaufnahmen nahezu ausschließlich das für die Kristallstruktur von AlPd_2 (Co_2Si -Typ) typische Reflexmuster, wenn auch mit erheblichen Linienbreiten.

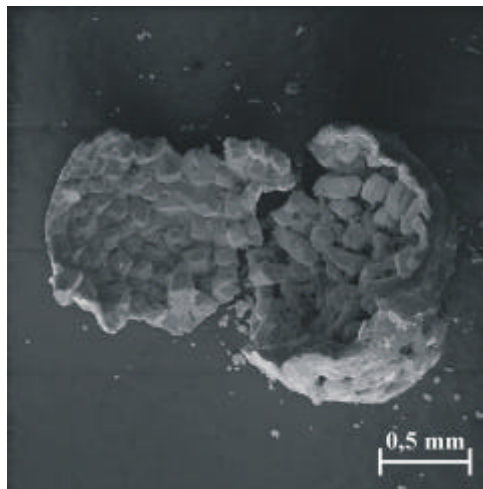


Abbildung 3.5: Reaktionsprodukt bei schnellem Aufheizen eines Iod-haltigen Ansatzes zur Synthese von AlPd_2

Einsatz anderer Elemente als Transportmittel

Verglichen insbesondere mit den Verbindungen seiner leichteren Homologen weisen Metall- und Halbmetalliodide geringe Standardbildungsenthalpien auf [88]. Dies ist neben dem erheblichen Dampfdruck von Iod und vieler seiner Verbindungen der Grund für dessen breite Anwendbarkeit als Transportmittel beim chemischen Transport auch intermetallischer Phasen [74-76]. Im Folgenden werden Versuche zur Bildung von AlPd_5 (vgl. Kapitel 4.3) unter Zusatz anderer Elemente als Iod vorgestellt, um deren Einfluss auf eine mögliche Produktbildung zu untersuchen.

Hierbei wurden typische Nichtmetalle (wie Kohlenstoff in graphitischer Form und Schwefel) sowie verschiedene Halbmetalle unterschiedlicher Flüchtigkeit (z. B. Silicium und Tellur) eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen (ca. 200 mg Metallpulver im Stoffmengenverhältnis $\text{Al} : \text{Pd} = 1 : 5$, Zusatz von 0,05 Äquivalenten Fremdelement in Bezug auf eine Formeleinheit AlPd_5 , drei Tage Reaktionsdauer bei 600 °C in einer zuvor sorgfältig ausgeheizten Quarzglasampulle mit einem Volumen von ca. 8 cm³) wurden hierbei zum Zwecke einer besseren Vergleichbarkeit der Versuche nicht für die einzelnen Systeme optimiert. Die beobachteten Ergebnisse sind in Abbildung 3.6 zusammengefasst und an ausgewählten Beispielen anhand der von den Reaktionsprodukten angefertigten Röntgenpulverdiffraktogramme illustriert (Abbildung 3.7).

Abbildung 3.6: Versuche zur Synthese von AlPd_5 bei Ersatz von Iod durch andere Elemente

B	C	N	O	F	Ne
	Si	P	S	Cl	Ar
	Ge	As	Se	Br	Kr
	Sn	Sb	Te	I	Xe
				At	Rn

fett eingesetzte Elemente

	Bildung von AlPd_5
	Produktbildung in „nicht-idealer“ Zusammensetzung
	keine Reaktion beobachtbar

Nach den Ergebnissen lässt sich das Verhalten der untersuchten Elemente grob in drei Gruppen einteilen:

- Die Anwesenheit von Brom oder Tellur im Ansatz führt analog der Reaktion in Gegenwart von Iod zu einer raschen und nahezu vollständigen Bildung von AlPd_5 . Die Anwesenheit geringer Mengen $\text{Al}_x\text{Pd}_{1-x}$ -Mischkristalls im Produkt (Abbildung 3.7, oben links) wird auf kleinste Ungenauigkeiten bei der Einwaage zurückgeführt.

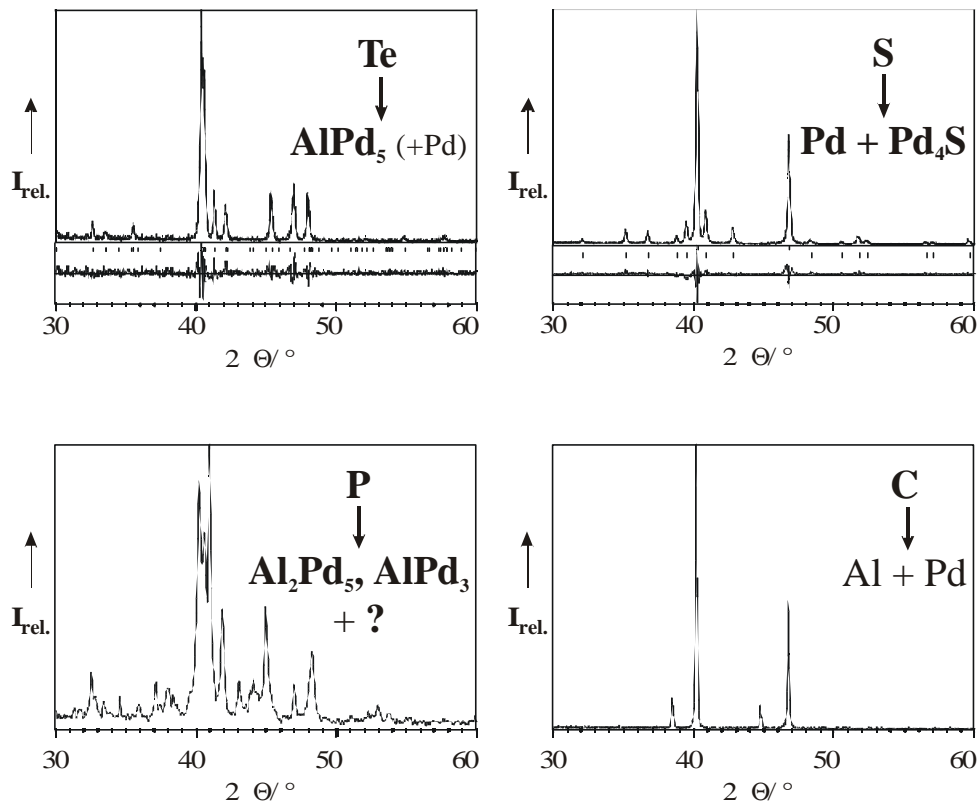


Abbildung 3.7: Röntgenpulverdiffraktogramme (teils mit Rietveld-Anpassungen) der bei Verwendung anderer Elemente anstelle von Iod erhaltenen Präparate

- Der Einsatz von Silicium, verschiedener Pnicogene oder Schwefel führt zwar zu einer Produktbildung, nicht jedoch der der Eduktzusammensetzung entsprechenden intermetallischen Phase. Dies erklärt sich dadurch, dass die Bildung diskreter Festkörper mit dem „Transportmittel“ in Konkurrenz zur Legierungsbildung tritt.

Bei der Reaktionsführung mit rotem Phosphor können bei der Phasenanalyse des Produkts Al_2Pd_5 und AlPd_3 (Kapitel 4.2) identifiziert werden, das restliche Palladium ist aller Wahrscheinlichkeit nach in Form eines palladiumreichen Phosphids (P_2Pd_{15} , PPd_6 , ...) gebunden.

Schwefelzugabe führt zu einem Reaktionsverlauf, nach dessen Abschluss röntgenographisch bei einer Übersichtsmessung neben Palladium ($a = 389,05(6)$ pm) einzig Pd_4S (Pearson-Symbol tP10, $a = 511,54(9)$ pm, $c = 559,3(1)$ pm) zweifelsfrei identifizierbar ist. Die Bildung einer Al-Pd-Phase wird nicht beobachtet.

- Keinerlei Reaktion ist auch nach 72 Stunden bei 600 °C auszumachen, wenn dem Eduktgemisch graphitischer Kohlenstoff beigemischt wird (Abbildung 3.7, rechts unten). Dies wird darauf zurückgeführt, dass sich im Dreistoffsystem Al-Pd-C unter den Reaktionsbedingungen keine merklich flüchtige Spezies bildet.

Kinetik der Phasenbildung bei Reaktion nach der Iod-Methode [91]

Die starke Triebkraft zur Bildung intermetallischer Phasen aus Palladium und elektropositiven Hauptgruppenelementen zeigt sich in der schon bei Raumtemperatur stattfindenden Reaktion einer Aluminium-Oberfläche mit auf ihr abgeschiedenem Palladium unter Ausbildung einer etwa 5 Monolagen dicken Legierung [92]. Ab 250 °C reagieren dünne Al- und Pd-Filme (Dicke $d < 0,4 \mu\text{m}$) über das gesamte Volumen miteinander, wobei Al als die hauptsächlich diffundierende Spezies ausgemacht wird [93,94].

Bei einer zu einer Tablette gepressten Elementmischung der Nominalzusammensetzung MgPd_2 und deutlich größerem Teilchendurchmesser der Edukte ($\varnothing_{\text{Pd}} = 60 \mu\text{m}$) im Vergleich zur Dicke der im System Al-Pd verwendeten Filme ($d = 0,35 \mu\text{m}$) ist auch nach 3 Monaten bei 600 °C im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 3.8) noch keine abgeschlossene Produktbildung erkennbar.

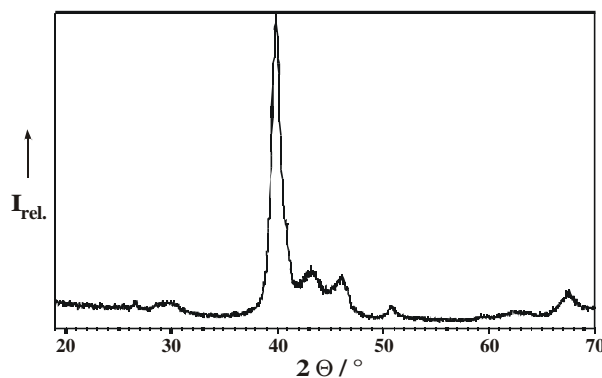


Abbildung 3.8: Röntgenpulverdiffraktogramm eines 3 Monate bei 600 °C getemperten Presslings der Nominalzusammensetzung MgPd_2

Um den Ablauf der ungleich schnelleren Reaktion unter Iod-Katalyse zu verfolgen, wurden sieben Ampullen gleicher Größe jeweils mit Mg und Pd im Stoffmengenverhältnis 1 : 2 bei einer Gesamteinwaage von 200 mg sowie zwei Iod-Kristallen (2 - 3 mg) beschickt, evakuiert und abgeschmolzen. Alle Proben wurden nebeneinander in einen Ofen gelegt und mit einer Rate von 50 K h^{-1} auf eine Temperatur von 600 °C erhitzt, die anschließend konstant gehalten wurde. Nach verschiedenen Reaktionszeiten wurden einzelne Ampullen entnommen, in kaltem Wasser abgeschreckt, die Präparate mit Kaliumiodidlösung gewaschen und röntgenographisch untersucht. Multiphasen-Rietveldanpassungen erlaubten die Bestimmung der Stoffmengenanteile der anwesenden Phasen, wobei die Standardabweichungen für diese Werte zu 0,3 - 0,9 % [51] errechnet wurden; die in Tabelle 3.4 angegebenen Zahlen sind auf volle Prozent gerundet.

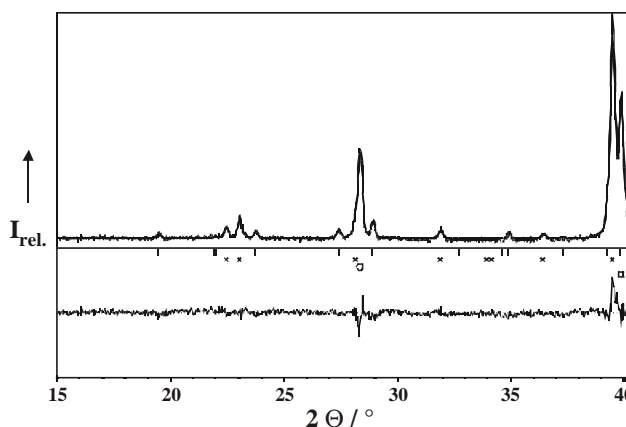


Abbildung 3.9: Röntgenpulverdiffraktogramm mit Rietveld-Anpassung der bei $t = 2$ h entnommenen Probe. Von oben nach unten sind die Bragg-Orte für MgPd_2 (Striche), MgPd_3 (Kreuze), MgPd (Kreis) und Pd (Quadrat) markiert.

Sämtliche in den Diffraktogrammen ($15^\circ \leq 2\Theta \leq 70^\circ$, Schrittweite: $0,03^\circ$, Messzeit: 3 s pro Schritt) erkennbaren Reflexe konnten identifiziert werden - Abbildung 3.9 zeigt das Beispiel einer vierphasigen Probe. Bei den Rietveld-Rechnungen wurden eine Untergrund- und Nullpunktskorrektur vorgenommen, alle Skalierungsfaktoren und Gitterparameter verfeinert; alle Lageparameter wurden fixiert, Halbwertsbreiten der Reflexe wurden nur für das jeweilige Hauptprodukt angepasst. Phasen mit einem berechneten Stoffmengenanteil von weniger als 2 % wurden im letzten Rechenzyklus vernachlässigt. Da der (1 1 0)-Reflex von MgPd (CsCl-Typ) im Vergleich deutlich intensitätsstärker war als alle anderen Reflexe dieser Phase, wurde der Winkelbereich $40,5^\circ \leq 2\Theta \leq 41,5^\circ$ bei Proben, die MgPd enthielten, von den Rietveld-Verfeinerungen ausgenommen. Für die in der Literatur als $\text{Mg}_{0,9}\text{Pd}_{1,1}$ mit AuCu-Struktur beschriebene Phase (Kapitel 7.1) wurde von einem äquiatomaren Verhältnis ausgegangen.

Tabelle 3.4: Zusammensetzung der nach verschiedenen Zeiten entnommenen Proben in Gewichtsprozent

Zeit *	$\text{Mg}_{0,9}\text{Pd}_{1,1}$ (AuCu) **	MgPd (CsCl)	Mg_3Pd_5	MgPd_2	MgPd_3	Pd	Verfeinerte Zusammensetzung
0 h	18 %	39 %	---	---	20 %	23 %	$\text{MgPd}_{1,99}$
2 h	---	37 %	---	20 %	34 %	9 %	$\text{MgPd}_{1,97}$
4 h	---	22 %	---	38 %	40 %	---	$\text{MgPd}_{1,97}$
7 h	---	13 %	---	65 %	22 %	---	$\text{MgPd}_{1,97}$
10 h	---	---	17 %	72 %	11 %	---	$\text{MgPd}_{2,02}$
13 h	---	---	11 %	82 %	7 %	---	$\text{MgPd}_{2,01}$
48 h	---	---	---	100 %	---	---	$\text{MgPd}_{2,00}$

* : Zeit bei $T = 600^\circ\text{C}$ auf $t = 0$ h gesetzt

** : als MgPd mit äquiatomarer Zusammensetzung verfeinert

Aus den in Tabelle 3.6 zusammengestellten Daten können folgende Schlüsse für den Ablauf der Reaktion gezogen werden:

- Die Legierungsbildung beginnt bereits unterhalb 600 °C: In der Probe, die bei Erreichen dieser Temperatur nach dem Aufheizprozess entnommen wurde, konnte kein elementares Magnesium mehr und nur noch 23 % Palladium detektiert werden; der Rest der Edukte war schon zur Bildung binärer Phasen verbraucht worden. Neben der Massenbilanz zeigt der Gitterparameter von $a = 388,92(7)$ pm an, dass es sich bei der Phase vom Cu-Typ um (praktisch) reines Palladium handelt, für eine Magnesium-enthaltende Randlösungsphase ist eine Aufweitung der Elementarzelle zu erwarten.
- Im Frühstadium der Reaktion stellt sich eine nicht-Gleichgewichts-Mischung binärer Phasen ein. Das der Gesamtzusammensetzung entsprechende MgPd_2 vom Co_2Si -Typ (Kapitel 7.3) konnte in der ersten Probe ($t = 0$) nicht nachgewiesen werden. Die Reaktion verläuft nach der Ostwaldschen Stufenregel, indem vor der Bildung der Gleichgewichtsphasen verschiedene binäre Phasen als Intermediate gebildet werden und bei Fortschreiten der Reaktion zur Bildung anderer Phasen wiederum konsumiert werden. Diese Zwischenprodukte können auch metastabiler Natur sein, die im isobaren Phasendiagramm nicht existieren (Kapitel 7.2).
- Nachdem es erstmals in der nach 2 Stunden bei 600 °C entnommenen Probe nachweisbar ist, steigt der Anteil von MgPd_2 an den Legierungen mit dem weiteren Verbleib bei $T = 600$ °C stetig an. Das Röntgenpulverdiffraktogramm der nach 2 Tagen abgeschreckten Probe zeigt ausschließlich die durch Beugung an der Kristallstruktur vom Co_2Si -Typ hervorgerufenen scharfen Reflexe. Spätestens nach 48 Stunden ist die Produktbildung abgeschlossen. Die für MgPd_2 verfeinerten Gitterparameter (Tabelle 3.5) ändern sich während des Reaktionsverlaufs um maximal 0,2 % - ein Hinweis darauf, dass sich die Zusammensetzung der Phase vom Co_2Si -Typ allenfalls geringfügig ändert.

Tabelle 3.5: Entwicklung der Gitterparameter für MgPd_2 während des Reaktionsverlaufs

t [h]	Anteil MgPd_2 an der Probe	a [pm]	b [pm]	c [pm]	V [10^6 pm ³]
2	20 %	543,1(2)	417,4(1)	799,9(3)	181,33
4	38 %	543,1(1)	417,4(2)	800,4(3)	181,44
7	65 %	543,5(1)	417,3(1)	800,3(1)	181,51
10	72 %	543,6(1)	417,3(1)	800,4(1)	181,57
13	82 %	543,7(1)	417,2(4)	800,4(1)	181,56
48	100 %	543,5(1)	417,4(2)	800,3(1)	181,55

4 Das System Aluminium-Palladium

4.1 Phasenbeziehungen

Das Zweistoffsystem Aluminium-Palladium (Abbildung 4.1 zeigt das neueste, 1986 erstellte Phasendiagramm [95]) zeichnet sich durch eine außerordentliche Komplexität aus. Nach gegenwärtigem Kenntnisstand [95-97] sind bis zu zwölf intermediäre Phasen (Tabelle 4.1) in das Zustandsdiagramm aufzunehmen; $\text{Al}_{21}\text{Pd}_8$ [98] ist im Gegensatz zu der isotypen Platinverbindung nur unter Hochdruck stabil. Der aluminiumreiche Teil des Systems ist infolge der Berichte über die Existenz einer metastabilen dekagonalen Phase [99] und zahlreicher Quasikristalle bzw. deren Approximanten in angrenzenden ternären Systemen Al-Pd-M (M = Mn, Re, Cr, Fe, ... [z. B. 100-102]) intensiv studiert worden. Hier konnten die Strukturen zweier Phasen der angenäherten Zusammensetzung Al_3Pd , die orthorhombisch mit großen Elementarzellen und nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse unter ausgeprägter Fehlordnung kristallisieren, bestimmt werden [97,103].

Assessed Al-Pd Phase Diagram

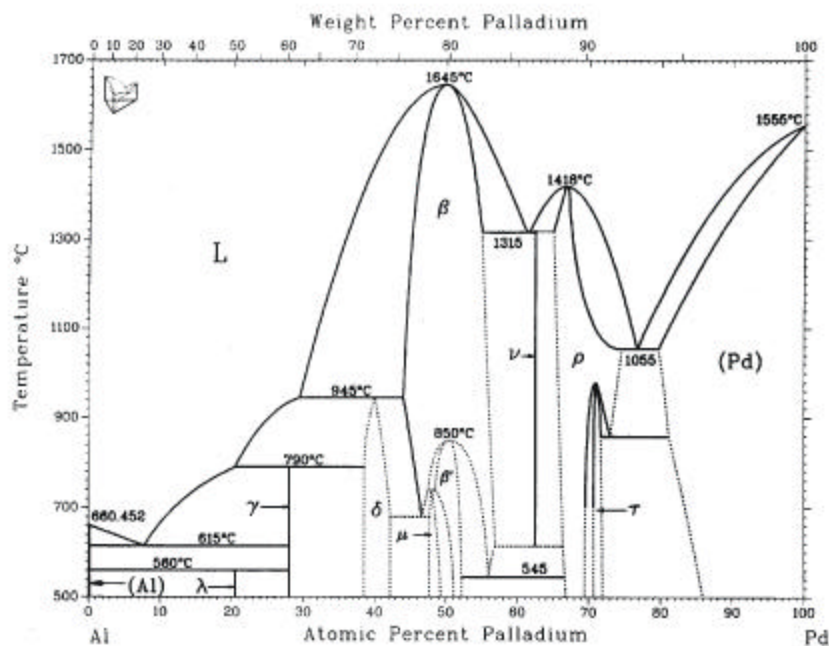


Abbildung 4.1: Phasendiagramm Al-Pd nach McAlister [95]

Die Existenz der drei palladiumreichsten Phasen wurde erstmals bei Umsetzungen der Metalle in Gegenwart von Iod bei 600 °C beobachtet [25]. Sie zersetzen sich beim Erhitzen vor Erreichen der Schmelze im Festkörper und bilden sich offensichtlich bei Warmbehandlung erschmolzener Legierungen so langsam, dass auch nach nahezu zweimonatiger Auslagerung der jeweiligen Zusammensetzung entsprechender Präparate einer neueren Untersuchung zufolge keine Hinweise auf die Bildung von AlPd_3 oder AlPd_5 erhalten werden ([104], s. u.).

Tabelle 4.1: Übersicht über die Phasen im binären System Al-Pd

Phase	Pearson-Symbol	Raumgruppentyp	Strukturtyp
(Al)	cF4	F m $\bar{3}$ m	Cu
Al ₄ Pd ^[105]	hP \approx 90	P 6 ₃ 2 2, P 6 ₃ /m oder P 6 ₃	Al ₄ Pt
LT-Al ₃ Pd ^[103]	oP \sim 280	P n a 2 ₁	Al ₃ Pd
HT-Al ₃ Pd ^[96]	oC \sim 1286	C 2 m m	HT-Al ₃ Pd
Al ₃ Pd ₂ ^[90]	hP5	P $\bar{3}$ m 1	Al ₃ Ni ₂
LT-AlPd ^[106]	cP8	P 2 ₁ 3	FeSi
HT-AlPd ^[107]	cP2	F m $\bar{3}$ m	CsCl
AlPd.r ^[108]	hR78	R $\bar{3}$	AlPd.r
Al ₃ Pd ₅ ^[109]	oP16	P b a m	Ge ₃ Rh ₅
AlPd ₂ ^[110]	oP12	P n m a	Co ₂ Si
Al ₂ Pd ₅ ^[25,111,112]	oP28	P n m a	Ga ₂ Pd ₅
AlPd ₃ ^[25,97]	oP24	P m 2 a oder P 2 ₁ m a	- - -
AlPd ₅ ^[25,97]	oP24	- - -	- - -
(Pd)	cF4	F m $\bar{3}$ m	Cu

Bei Beginn der Experimente zu vorliegender Arbeit war von diesen drei Phasen nur die Kristallstruktur von Al₂Pd₅ (in Abbildung 4.1 mit τ bezeichnet) gelöst [111]; in eigenen Vorarbeiten [112] waren die Beugungsmuster von AlPd₃ und AlPd₅ indiziert worden. Die engen Bezüge der Gitterparameter aller orthorhombisch kristallisierenden palladiumreichen Phasen untereinander sowie zur Struktur der im Cu-Typ kristallisierenden Randlösungsphase (Tabelle 4.2) legten nahe, dass auch die noch unaufgeklärten Kristallstrukturen von AlPd₃ und AlPd₅ Glieder einer Strukturfamilie mit kristallchemischen Gemeinsamkeiten sein würden.

Tabelle 4.2: Gitterparameter palladiumreicher Al-Pd-Phasen und ihr Bezug zur unkonventionell aufgestellten Randlösungsphase nach [112]

Phase	a [pm]	b [pm]	c [pm]
Al ₃ Pd ₅	536,9(1)	403,8(1)	4 \times 261,4(1)
AlPd ₂	541,0(1)	405,5(1)	3 \times 258,7(1)
Al ₂ Pd ₅	540,0(1)	403,3(1)	7 \times 262,7(1)
AlPd ₃	540,7(2)	403,2(1)	6 \times 263,4(1)
AlPd ₅	2 \times 534,3(3)	401,0(1)	3 \times 269,0(1)
Al _x Pd _{1-x} (x \sim 0,18)	547,0	386,8	273,5
Bezug zum Cu-Typ	$\sqrt{2} \times a$	a	$(\sqrt{2} / 2) \times a$

Zur Aufklärung der Phasenbeziehungen wurden im System Al-Pd mehr als 40 Legierungen mit $x_{\text{Pd}} = 0,65$ zumeist nach der Iod-Methode bei Temperaturen zwischen 520 und 620 °C hergestellt und röntgenographisch untersucht. Die hieraus und aus thermoanalytischen Messungen sowie Temperexperimenten resultierenden Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt und in einer Neufassung des palladiumreichen Teils des Zustandsdiagramms zusammengefasst (Abbildung 4.5).

Das mit engem Homogenitätsgebiet [112] im Ga_2Pd_5 -Typ kristallisierende Al_2Pd_5 wandelt sich beim Erhitzen unterhalb 1000 °C im Einklang mit vorliegendem Phasendiagramm [95] kongruent in $\text{Al}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$ vom Co_2Si -Typ um(s. u.). Auf der von einer bei 1000 °C warmbehandelten und abgeschreckten Probe angefertigten Guinier-Aufnahme ist allein ein scharfes Reflexmuster, das $\text{Al}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$ zuzuordnen ist, zu erkennen. Die obere Temperaturgrenze der Stabilität von Al_2Pd_5 wurde bei DSC-Messungen an phasenreinen Präparaten in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturangaben (977 °C [104] bzw. 980 °C [111]) zu $T = 980$ °C im ersten und $T = 986$ °C in allen darauffolgenden Aufheizprozessen bestimmt, wobei eine Enthalpie von $\Delta H^* = 1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ konsumiert wird.

AlPd_3 (Kapitel 4.2) zeigt in thermoanalytischen Messungen bei $T = 775$ °C einen endothermen Effekt (Abbildung 4.2, $\Delta H^* = 0,7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Im Einklang damit zersetzt sich die Phase nach der röntgenographischen Auswertung von Temperexperimenten zwischen 700 und 800 °C peritektoid in Al_2Pd_5 ($a = 539,69(12) \text{ pm}$, $b = 403,45(9) \text{ pm}$, $c = 1843,1(4) \text{ pm}$) und Randlösungsphase $\text{Al}_x\text{Pd}_{1-x}$ ($a = 386,92(3) \text{ pm}$) und wird aus diesen bei längerer Warmbehandlung bei tieferen Temperaturen (während der gezeigten DSC-Messung z. B. ein Halteschritt von 2 h bei 700 °C) auch wieder gebildet - im Gegensatz zur nicht beobachteten Bildung der Phase aus zuvor geschmolzenen Legierungen [90,104]. Eine von 1000 °C abgeschreckte Probe zeigt wiederum nur das Reflexmuster der Phase vom Co_2Si -Typ.

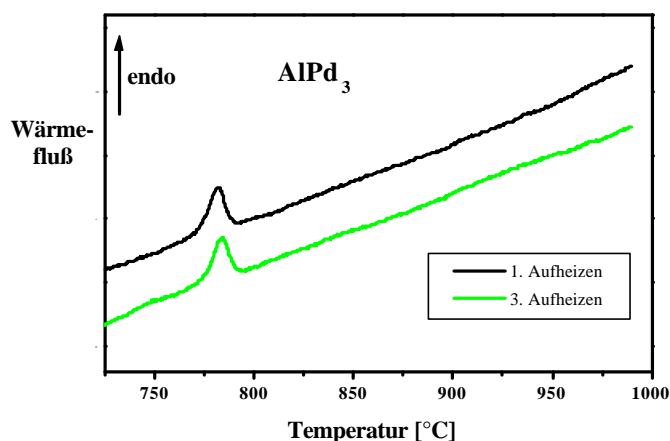


Abbildung 4.2: DSC-Messung an AlPd_3

Dass AlPd_5 (Kapitel 4.3) ebenso wenig wie AlPd_3 über ein breites Homogenitätsgebiet hinweg stabil ist, kann aus der röntgenographisch detektierten Zweiphasigkeit aller mit kleinen Abweichungen von der Idealzusammensetzung hergestellten Legierungen geschlossen werden. Während die Phase bei 580 °C nach der Iod-Methode zweifelsfrei in erster Näherung phasenrein dargestellt werden kann, zeigt eine thermoanalytische Messung (Abbildung 4.3) einen schon bei niedrigeren Temperaturen einsetzenden und sich über einen vergleichsweise großen Temperaturbereich erstreckenden endothermen Effekt, dessen schwierig zu bestimmender Onsetpunkt beim 1. - 3. Aufheizprozess mit zwischenzeitlicher zweistündiger Temperung bei 500 °C zu $T_{\text{Onset}} = 579, 550$ bzw. 565 °C ermittelt wurde. Dass hierbei im dritten Zyklus nur etwa 25 % der ursprünglich registrierten Reaktionsenthalpie ($\Delta H^* = 1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) gemessen wurde, belegt die unvollständige Rückumwandlung in die Tieftemperaturphase innerhalb des Messzeitraums.

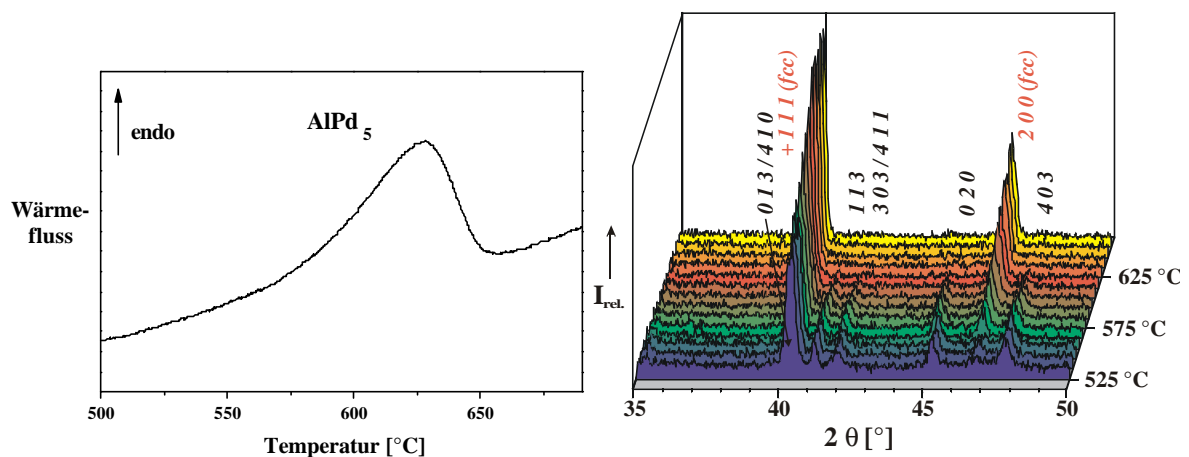


Abbildung 4.3: DSC-Messung an AlPd_5 (1. Aufheizen)

Abbildung 4.4: Temperaturabhängiges Pulverdiffraktogramm von AlPd_5

Röntgenographische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen während eines Ausheizprozesses (Abbildung 4.4) scheinen auf einen kontinuierlichen Übergang von AlPd_5 in einen $\text{Al}_x\text{Pd}_{1-x}$ -Mischkristall gleicher Zusammensetzung („ $\text{Al}_{17}\text{Pd}_{83}$ “, $a_{700^\circ\text{C}} = 387,1(1) \text{ pm}$) hinzudeuten. Die der kubischen Phase zuzuordnenden Reflexe sind ab der bei 535 °C (Temperaturkalibrierung: Stoe) angefertigten Messung deutlich zu erkennen und nehmen zu höheren Temperaturen hin stetig an relativer Intensität zu, bei 625 °C ist das Reflexmuster von AlPd_5 praktisch nicht mehr auszumachen. In welchem Ausmaß die sich anscheinend über einen erheblichen Temperaturbereich erstreckende Umwandlung von AlPd_5 in $\text{Al}_{17}\text{Pd}_{83}$ tatsächlich kennzeichnend für den Reaktionsverlauf ist oder durch die Messmethodik (Aufheizrate bei der röntgenographischen Messung: 50 K min^{-1}) vorgetäuscht wird, kann hier nicht entschieden werden.

Der Homogenitätsbereich des im Co_2Si -Typ kristallisierenden $\text{Al}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$ weitet sich zu hohen Temperaturen erheblich aus. Während die Phase bei 800°C im Zusammensetzungsbereich $0,66 \leq x_{\text{Pd}} \leq 0,70$ stabil ist [95], erstreckt sich der Existenzbereich bei 1000°C von $x_{\text{Pd}} = 0,63$ [95] bis mindestens $x_{\text{Pd}} = 0,75$ wie die röntgenographische Untersuchung einer getemperten Probe der Zusammensetzung AlPd_3 belegt. Dies schlägt sich in mit der Zusammensetzung deutlich geänderten Gitterparametern nieder (Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: Gitterparameter für $\text{Al}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$ in bei 1000°C getemperten Proben

Ausgangssubstanz	a [pm]	b [pm]	c [pm]
AlPd_2 ($x = 0$)	541,01(2)	405,51(2)	776,06(2)
Al_2Pd_5 ($x \sim 0,14$)	539,36(1)	406,15(1)	783,68(2)
AlPd_3 ($x = 0,25$)	538,36(3)	404,66(2)	789,13(4)

Eine detailliertere Diskussion der Strukturchemie der Phase vom Co_2Si -Typ bei sich ändernder Zusammensetzung erfolgt anhand des sehr ähnlichen Beispiels von $\text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$ in Kapitel 9.3. Abbildung 4.5 zeigt als Zusammenfassung dieses Abschnitts das überarbeitete Phasendiagramm Al-Pd im palladiumreichen Teil.

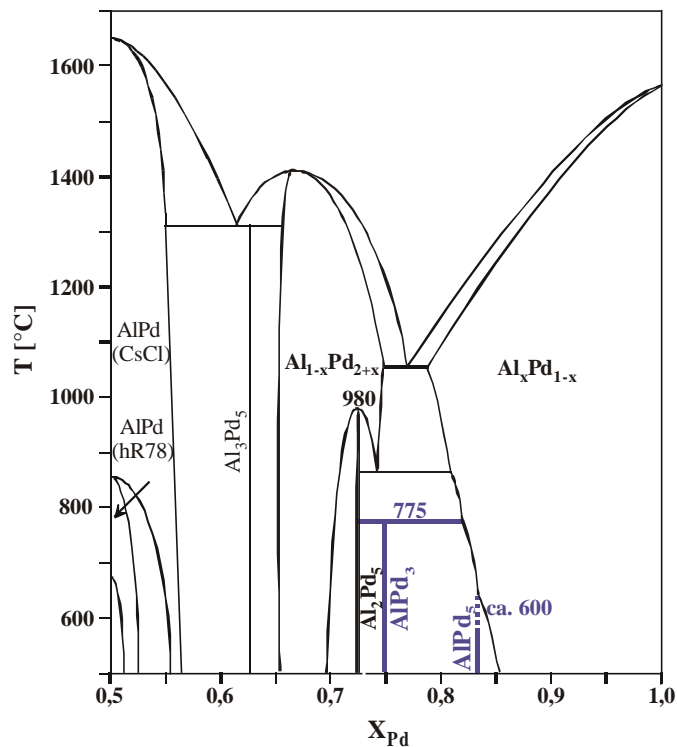


Abbildung 4.5: Aktualisiertes Phasendiagramm Al-Pd (Pd-reicher Teil)

4.2 AlPd₃ - Ausdifferenzierung der chemischen Bindung in einer niedrig-symmetrischen Überstruktur der kubisch-dichtesten Atomanordnung

Einleitung

Mittels der Iod-Methode ist AlPd₃, das bei mehreren systematischen Untersuchungen des Zweistoffsystems anhand von getemperten, zuvor erschmolzenen Legierungen [90,104,111] unaufgedeckt geblieben war, innerhalb von 24 Stunden phasenrein zugänglich [25,112].

Neben einer Einordnung der sich peritektoid zersetzenden Verbindung in das binäre Zustandsdiagramm (Kapitel 4.1) und einer weiterreichenden physikalischen Charakterisierung erschien die Lösung ihrer Kristallstruktur aus Röntgenpulverdaten besonders erstrebenswert, da aus den eigenen Vorarbeiten bekannt war, dass AlPd₃ orthorhombisch primitiv in einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe unter Ausbildung eines neuartigen Strukturtyps kristallisiert. Aufgrund der Indizierung und Intensitätsmodulation von Röntgenpulver-diffraktogrammen war eine enge strukturelle Verwandtschaft zu anderen palladiumreichen Phasen dieses Systems zu erwarten und eine Einordnung in diese Strukturfamilie vorzunehmen.

Bei dem trotz der niedrigen Raumgruppensymmetrie bestehenden metrischen Bezug zur Struktur der Randlösungsphase vom Cu-Typ ließ ein Vergleich der elektronischen Struktur von AlPd₃ mit der einer hypothetischen, hochsymmetrischen Modifikation Rückschlüsse auf die Triebkraft zur Ausdifferenzierung der Bindungswechselwirkungen erwarten.

Alternative Darstellungsmethoden

Palladiumreiche intermetallische Phasen wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit behandelt werden sind auch unabhängig von der Iod-Methode zugänglich. Zum Beleg dessen wurde exemplarisch AlPd₃ alternativ dargestellt (Tabelle 4.4) durch:

- Erschmelzen einer Legierung ($x_{\text{Pd}} = 0,75$), Zerkleinerung des duktilen Schmelzlings zu (röntgenamorphem) Pulver und Zuführung mechanischer Energie in einer Kugelmühle mit darauffolgender 24-stündiger Warmbehandlung bei 600 °C („Anlassen“).
- 4-wöchiges Tempern einer aus einer Mischung der Metallpulver im Stoffmengenverhältnis Al : Pd = 1 : 3 gepressten Tablette bei 700 °C. Neben den sehr breiten Reflexen für AlPd₃ zeigt das vom Produkt angefertigte Röntgenpulverdiffraktogramm die Anwesenheit weiterer Phasen (evtl. AlPd₂ und Pd) an.

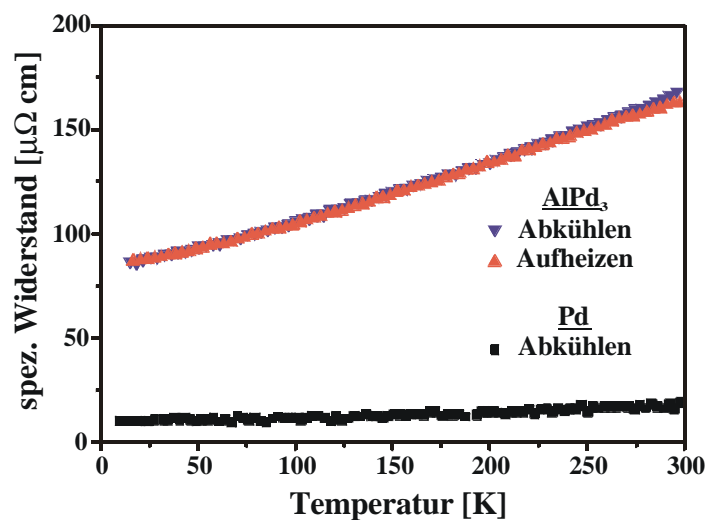
Tabelle 4.4: Gitterparameter für auf verschiedenen Wegen dargestelltes AlPd₃

Art der Synthese	Anzahl Reflexe mit 2Θ 50°	a [pm]	b [pm]	c [pm]
Iod-Methode	34	540,7(2)	403,2(1)	1580,2(6)
Kugelmühle + „Anlassen“	11	540,3(3)	403,4(3)	1581,0(7)
getemperte Tablette	7	541(2)	402(1)	1579(4)

Elektrische Leitfähigkeit

Die an einem gesinterten Pulverpressling einer röntgenographisch nahezu einphasigen Probe (Nebenphase: Al₂Pd₅) temperaturabhängig durchgeführte Messung (Stromstärke: 100 mA, Höhe des Presslings: 1,1 mm, Abstand der inneren Kontakte: 5,5 mm) ist in Abbildung 4.6 wiedergegeben. Sowohl die positive Widerstands-Temperatur-Charakteristik als auch die geringen Absolutwerte des spezifischen elektrischen Widerstands weisen AlPd₃ als guten metallischen Leiter aus.

Dennoch ist die Leitfähigkeit der Verbindung um nahezu eine Größenordnung geringer als die reinen Palladiums wie die unter vergleichbaren Bedingungen (gesintertem Pressling aus dem zur Synthese von AlPd₃ verwendeten Pd-Pulver) durchgeführte Messung (Stromstärke: 100 mA, Höhe des Presslings: 1,2 mm, Abstand der inneren Kontakte: 4,5 mm; Literaturwerte [113]: $\rho(\text{Pd})_{300\text{ K}} = 10,80 \mu\Omega \text{ cm}$, $\rho(\text{Pd})_{10\text{ K}} = 0,024 \mu\Omega \text{ cm}$; $\rho(\text{Al})_{293\text{ K}} = 2,6548 \mu\Omega \text{ cm}$) belegt.

**Abbildung 4.6:** Spezifischer elektrischer Widerstand von Pulverpresslingen aus AlPd₃ bzw. elementarem Pd in Abhängigkeit von der Temperatur

Magnetische Suszeptibilität

Die an 92,6 mg aus einer röntgenographisch phasenreinen Probe bei Magnetfeldstärken von 10 und 30 kG gemessene und um diamagnetische Anteile ([114], Werte extrapoliert für neutrales Pd) korrigierte molare magnetische Suszeptibilität von AlPd₃ ist in Abbildung 4.7 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

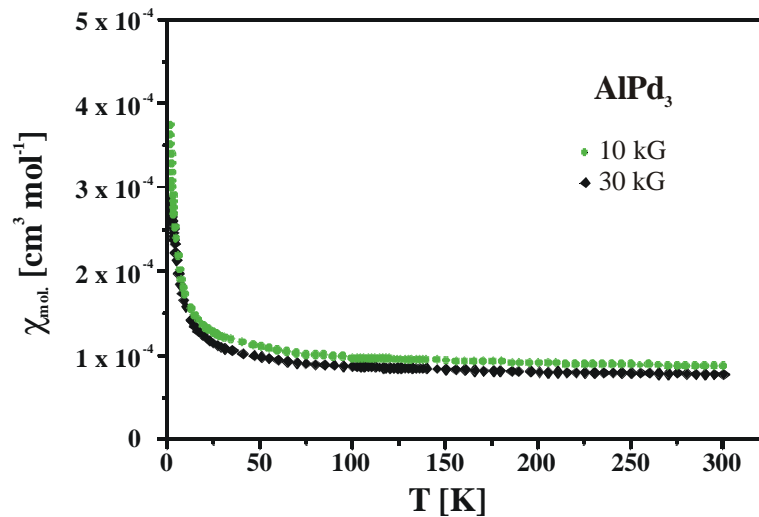


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von AlPd₃

Die magnetischen Eigenschaften von AlPd₃ werden im untersuchten Temperatur- und Feldstärkenbereich von einem starken, nahezu temperaturunabhängigen Paramagnetismus dominiert.

Damit zeigt die Verbindung ein ähnliches Verhalten wie reines Palladium [115,116], wobei die paramagnetische Suszeptibilität jedoch um eine Größenordnung geringer ist als im Element. Eine weiterführende Diskussion der magnetischen Eigenschaften der Legierungen im System Al-Pd erfolgt in Kapitel 4.3 im Zusammenhang mit den an AlPd₃ durchgeführten Messungen.

Strukturbestimmung

Bei der Analyse der Indizierungen aller für AlPd₃ beobachteten Reflexe war einzig für die Bragg-Orte mit der Bedingung: $h k 0$ für $h \neq 2 n$ keinerlei Intensität zu erkennen [112]. Dass die Verbindung weder in der höchstsymmetrischen dieser Auslöschungsbedingung genügenden Raumgruppe ($P m m a$) noch in der keine systematischen Reflexauslöschungen bedingenden Raumgruppe $P m m m$ kristallisiert, konnte aus geometrischen Gründen (zu kurze resultierende interatomare Abstände) ausgeschlossen werden.

Bei einer Aufstellung der Elementarzelle entsprechend zu denen der anderen palladiumreichen Phasen dieses Systems (d. h. $a \sim 540$ pm, $b \sim 400$ pm) wurde $P 2_1 m a$ (Nr. 26) als Raumgruppe für die Strukturlösung ausgewählt, da sie sowohl die beobachteten systematischen Reflexauslöschungen erzeugt als auch die Erstellung eines kristallchemisch sinnvollen Strukturmodells erlaubt, das der Annahme Rechnung trägt, dass die Kristallstruktur von AlPd₃ wie die der anderen Phasen durch zwei von Atomen aufgespannte ebene Netze senkrecht zur kürzesten kristallographischen Achse zu beschreiben ist.

Unter Vorgabe dieser Symmetrie wurde die Struktur voraussetzungsfrei aus den integralen Intensitäten eines Röntgenpulverdiffraktogramms (Abbildung 10.1 und Tabelle 10.1) einer nahezu phasenreinen Probe gelöst. Lageparameter für acht der neun kristallographisch unabhängigen Übergangsmetallatome wurden mittels Direkte Methoden erhalten, die der übrigen Atome über Differenz-Fourier-Synthesen. Die in dieser Raumgruppe notwendige Fixierung des Lageparameters eines Atoms entlang der Achse von ca. $5,4 \text{ \AA}$ erfolgte zunächst willkürlich, später wurde der in Tabelle 4.6 aufgeführte Wert aus Gründen der Optik bei der Strukturdarstellung ausgewählt (auf den ersten Blick vorgetäushtes Inversionszentrum zwischen Al2 und Al3, Abbildung 4.8). Das erhaltene Strukturmodell ließ sich ohne Auffälligkeiten über eine Rietveld-Profilanpassung verfeinern, einzig für die Auslenkungsparameter der Leichtmetallatome wurde ein fester Wert angesetzt, die der Palladiumatome wurden isotrop verfeinert.

Da die nicht-konventionelle Aufstellung $P 2_1 m a$ der Raumgruppe in Anlehnung an die Gitterparameter der im Zustandsdiagramm benachbarten Phasen gewählt wurde, wird sie bei Vergleichen mit diesen im Folgenden beibehalten.

Für die Zusammenstellung der kristallographischen Daten wurde eine Transformation in die Standardaufstellung ($P m c 2_1$) durchgeführt. Details zur Röntgenstrukturanalyse sind in Tabelle 4.5 zusammengestellt. Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome enthält Tabelle 4.6, Abbildung 4.8 zeigt eine Projektion der Kristallstruktur entlang der kürzesten kristallographischen Achse. Interatomare Abstände sind in Tabelle 4.7 aufgelistet.

Tabelle 4.5: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von AlPd₃

<i>Verfeinerung der Strukturdaten</i>	
Summenformel	AlPd ₃
Strukturtyp	neuartig
Raumgruppentyp (Nr.)	P m c 2 ₁ (26)
Z	6
a [pm]	403,101(4)
b [pm]	1579,75(2)
c [pm]	540,735(6)
V [10 ⁶ pm ³]	344,34
molare Masse pro Formeleinheit [g mol ⁻¹]	346,18
ρ _{rö} [g cm ⁻³]	10,02
Gewichtsanteil an der Probe (röntgenographisch)	93%
R _B	0,053
<i>Messparameter</i>	
Diffraktometertyp	Stoe θ-θ-Diffraktometer
Röntgenstrahlung	Cu K _{α1}
Messbereich [°]	6,00-100,00
Schrittweite in 2θ [°]	0,01
Temperatur	Raumtemperatur
<i>Strukturlösung und Rietveld-Anpassung</i>	
Programm zur Datenaufbereitung	DIFFRAKT
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-86
Rietveld-Programm	X'Pert Plus
Art der Verfeinerung	Profilanpassung
Untergrundanpassung	Polynom 5. Grades
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Anzahl der Reflexe für AlPd ₃	238
verfeinerte Parameter insgesamt	53
davon Orts- und Auslenkungsparameter für AlPd ₃	32
R _P	0,081
wR _P	0,107
statistisch erwarteter wR _P	0,081
χ ²	1,7
<i>zusätzliche Phase</i>	
Summenformel (Strukturtyp)	Al ₂ Pd ₅ (Ga ₂ Pd ₅ -Typ)
a [pm]	539,89(4)
b [pm]	403,31(2)
c [pm]	1841,6(2)
Anzahl der Reflexe	244
verfeinerte Parameter	5
R _B	0,058

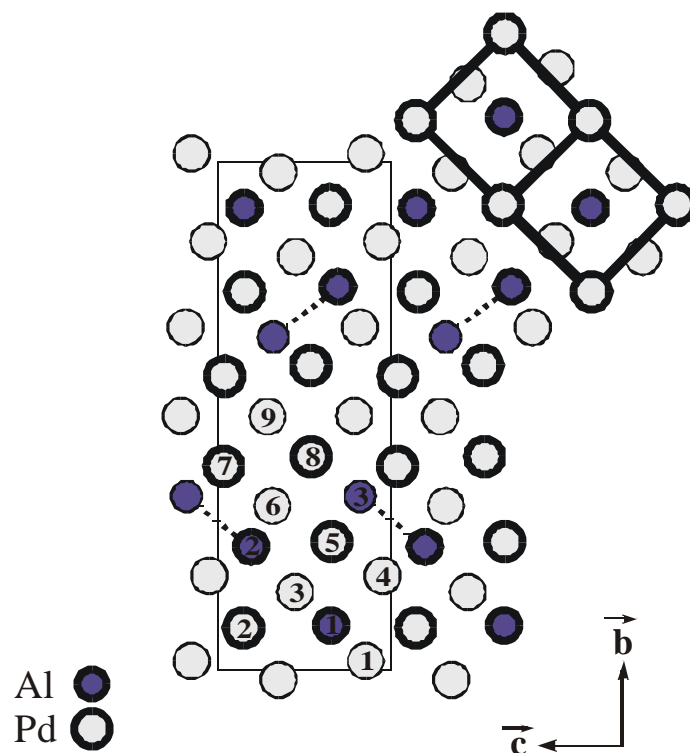


Abbildung 4.8: Projektion der Kristallstruktur von AlPd₃ auf (100);
dick umrandete Atome in $x = 0$, andere in $x = 1/2$

Tabelle 4.6: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter der Atome für AlPd₃

Atom	Lage ^{a)}	x	y	z	B _{iso} [10 ⁴ pm ²]
Al1	2a	0	0,093(3)	0,366(7)	1,0 ^{b)}
Al2	2a	0	0,241(2)	0,825(5)	1,0 ^{b)}
Al3	2b	1/2	0,341(2)	0,194(5)	1,0 ^{b)}
Pd1	2b	1/2	0,0186(5)	0,150(2)	1,5(2)
Pd2	2a	0	0,0825(8)	0,854(2)	1,32(12)
Pd3	2b	1/2	0,1543(4)	0,555(2)	0,9(2)
Pd4	2b	1/2	0,1847(4)	0,049(2)	1,1(2)
Pd5	2a	0	0,2542(6)	0,344(2)	0,9(2)
Pd6	2b	1/2	0,3234(5)	0,684(2)	1,9(2)
Pd7	2a	0	0,4013(4)	0,966(2)	1,6(2)
Pd8	2a	0	0,4212(5)	0,461(2)	1,3(2)
Pd9	2b	1/2	0,4994(5)	0,716480 ^{c)}	1,4(2)

^{a)} Wyckoff-Notation

^{b)} nicht verfeinert

^{c)} fixiert; zur Erläuterung siehe Text

Tabelle 4.7: Interatomare Abstände kleiner 400 pm für AlPd₃ in pm

Al1	- Pd3	246(2)	2x	Pd2	- Al2	251(4)	1x
	- Pd5	256(4)	1x		- Al1	265(4)	1x
	- Pd1	261(3)	2x		- Pd1	276,4(10)	2x
	- Pd2	265(4)	1x		- Al1	277(4)	1x
	- Pd2	277(4)	1x		- Al1	277(4)	1x
	- Pd2	277(4)	1x		- Pd4	278,8(10)	2x
	- Pd4	302(3)	2x		- Pd1	279,9(10)	2x
	- Pd1	308(3)	2x		- Pd3	282,2(10)	2x
	- Al2	341(5)	1x		- Pd2	376(2)	2x
	- Al2	375(5)	1x		- Pd5	379(2)	1x
	- Al1	398(6)	2x		- Pd5	387(2)	1x
Al2	- Pd2	251(4)	1x	Pd3	- Al1	246(2)	2x
	- Pd4	251(2)	2x		- Pd4	271,3(14)	1x
	- Pd6	252(2)	2x		- Pd6	276,1(11)	1x
	- Pd5	261(3)	1x		- Pd4	277,9(14)	1x
	- Pd7	264(3)	1x		- Pd1	277,9(10)	1x
	- Pd5	281(3)	1x		- Pd5	280,3(9)	2x
	- Pd3	284(2)	2x		- Pd2	282,2(10)	2x
	- Al3	325(3)	2x		- Al2	284(2)	2x
	- Al1	341(5)	1x		- Pd1	306,4(12)	1x
	- Pd8	346(3)	1x		- Al3	354(3)	1x
	- Al1	375(5)	1x		- Pd1	386,6(13)	1x
Al3	- Pd9	252(3)	1x	Pd4	- Al2	251(2)	2x
	- Pd7	255(2)	2x		- Al3	259(3)	1x
	- Pd5	257(2)	2x		- Pd1	268,0(10)	1x
	- Pd4	259(3)	1x		- Pd3	271,3(14)	1x
	- Pd6	266(3)	1x		- Pd3	277,9(14)	1x
	- Pd6	277(3)	1x		- Pd2	278,8(10)	2x
	- Pd8	278(2)	2x		- Pd5	279,6(9)	2x
	- Al2	325(3)	2x		- Pd6	295,0(12)	1x
	- Pd3	354(3)	1x		- Al1	302(3)	2x
	- Pd9	360(3)	1x		- Pd1	386,8(12)	1x
	- Pd9	377(3)	1x		- Pd7	399,7(8)	2x
Pd1	- Al1	261(3)	2x	Pd5	- Al1	256(4)	1x
	- Pd4	268,0(10)	1x		- Al3	257(2)	2x
	- Pd2	276,4(10)	2x		- Al2	261(3)	1x
	- Pd1	276,7(14)	2x		- Pd8	271,4(13)	1x
	- Pd3	277,9(10)	1x		- Pd4	279,6(9)	2x
	- Pd2	279,9(10)	2x		- Pd3	280,3(9)	2x
	- Pd3	306,4(12)	1x		- Al2	281(3)	1x
	- Al1	308(3)	2x		- Pd6	293,9(10)	2x
	- Pd3	386,6(13)	1x		- Pd7	309,5(13)	1x
	- Pd4	386,8(12)	1x		- Pd2	379(2)	1x
					- Pd2	387(2)	1x

Fortsetzung Tabelle 4.7: Interatomare Abstände kleiner 400 pm für AlPd₃ in pm

Pd6	- Al2	252(2)	2x	Pd8	- Pd7	269,8(14)	1x
	- Al3	266(3)	1x		- Pd5	271,4(13)	1x
	- Pd3	276,1(11)	1x		- Pd9	271,8(7)	2x
	- Al3	277(3)	1x		- Pd9	273,7(7)	2x
	- Pd9	278,6(12)	1x		- Pd7	274,6(14)	1x
	- Pd8	280,9(9)	2x		- Al3	278(2)	2x
	- Pd7	281,1(9)	2x		- Pd7	280,5(10)	1x
	- Pd5	293,9(10)	2x		- Pd6	280,9(9)	2x
	- Pd4	295,0(12)	1x		- Al2	346(3)	1x
	- Pd9	377,0(11)	1x		- Pd8	367,5(13)	2x
Pd7	- Al3	255(2)	2x	Pd9	- Al3	252(3)	1x
	- Al2	264(3)	1x		- Pd9	270,374(9)	2x
	- Pd8	269,8(14)	1x		- Pd8	271,8(7)	2x
	- Pd8	274,6(14)	1x		- Pd8	273,7(7)	2x
	- Pd8	280,5(10)	1x		- Pd6	278,6(12)	1x
	- Pd6	281,1(9)	2x		- Pd7	287,9(7)	2x
	- Pd9	287,9(7)	2x		- Pd7	289,1(7)	2x
	- Pd9	289,1(7)	2x		- Al3	360(3)	1x
	- Pd5	309,5(13)	1x		- Pd6	377,0(11)	1x
	- Pd4	399,7(8)	2x		- Al3	377(3)	1x

Diskussion

AlPd₃ kristallisiert orthorhombisch in einem eigenen Strukturtyp, der sich als eine vom Cu-Typ (Struktur beider Elemente) ableitbare Ordnungsvariante auffassen lässt. Die zwölf kristallographisch verschiedenen Atome besetzen spezielle Positionen (2*a*, 2*b*), so dass die Struktur wie in allen palladiumreichen Phasen dieses Systems ebene Netze senkrecht zur kürzesten kristallographischen Achse (hier in den Höhen $x=0$ und $x=1/2$) aufweist. Diese haben in allen Strukturen gleiche Atomdichte, hier jedoch (ähnlich wie in Al₃Pd₅ und im Gegensatz zu AlPd₂ und Al₂Pd₅) unterschiedliche Zusammensetzung („AlPd₂“ in $x=0$ sowie „AlPd₅“ in $x=1/2$).

Über diese rein formale Betrachtungsweise (bedingt durch die Wahl der orthorhombischen Elementarzelle) hinausgehend eröffnet Kapitel 9.4 einen Einblick in die Struktursystematik palladiumreicher Phasen in den Systemen Al-Pd und Ga-Pd. Sie alle können ausgehend von identischen nahezu planaren 3⁶-Netzen und deren Stapelabfolge in der dritten Raumrichtung beschrieben werden. Die derart formulierte Einheitszelle für AlPd₃ ist monoklin und hat das dreifache Volumen der orthorhombischen.

Die topologische Ähnlichkeit zur Struktur des Cu-Typs wird im rechten oberen Teil von Abbildung 4.8 durch die eingezeichneten Verbindungslinien hervorgehoben. Auf die Formulierung der Gitterparameter aller erwähnten Phasen als Linearkombinationen der Basis von fcc-Pd sei noch einmal verwiesen (Tabelle 4.2).

Die Kristallstruktur von AlPd₃ lässt sich in anschaulicher Weise über die Koordination der Atome der Minderheitskomponente Aluminium beschreiben, die in zwei topologisch grundsätzlich verschiedenen Umgebungen vorliegen. Ein Merkmal der Struktur sind parallel a zu Zick-Zack-Ketten angeordnete Al-Atome (Al2 und Al3), die in den Abbildungen 4.8 und 4.9 durch gestrichelte Linien hervorgehoben sind. Diese Leichtmetallatome sind in Abständen von

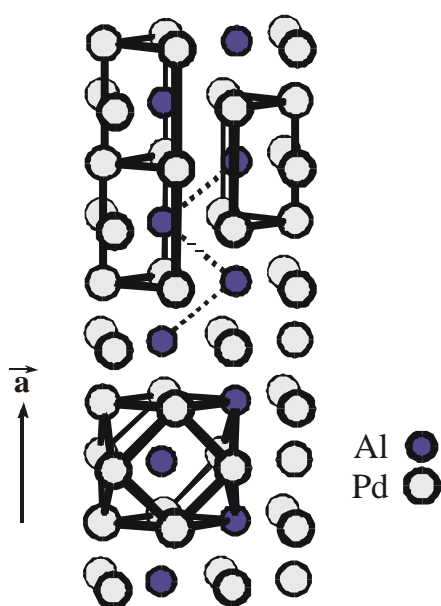


Abbildung 4.9: Al-Al-Zick-Zack-Ketten als Strukturmotiv

251(4) bis 284(2) pm primär von 10 Pd umgeben, die zusammen mit den zwei benachbarten Al-Atomen ein verzerrtes Kuboktaeder aufspannen, das an die fcc-Anordnung der Al_xPd_{1-x}-Randlösungsphase erinnert. Der mittlere Al-Pd-Abstand ist mit 263 pm deutlich kürzer als die Summe der Atomradien ($r_{\text{Al}} = 143$ pm, $r_{\text{Pd}} = 137$ pm [117]). Hingegen sind die Al-Al-Abstände mit 325(3) pm infolge einer deutlichen Auslenkung der Al-Atome aus den Zentren der kuboktaedrischen Polyeder merklich aufgeweitet. Die Koordinationsfiguren von Al2 und Al3 lassen sich alternativ als vierfach von Pd überkappte trigonale Pd₆-Prismen auffassen, die sich paarweise gegenüberstehen und längs a zu Strängen kondensiert sind und somit (AlPd_{6/2})₂-Einheiten bilden. Diese Baugruppen

sind längs der kristallographischen Achse von $\sim 5,4$ Å lückenlos aneinandergereiht. Im Gegensatz dazu ist Al1 ausschließlich von 12 Pd-Atomen umgeben. Acht davon bilden kurze Abstände zu Al1 aus ($d_{\text{Al-Pd}} = 246(2) - 277(4)$ pm), die vier übrigen sind mit 302(3) bzw. 308(2) pm bereits deutlich weiter entfernt.

Die selben Struktur motive charakterisieren auch die Kristallstruktur der nächst aluminiumreicheren Phase Al₂Pd₅ (Abbildung 4.10). Auch hier durchziehen Stränge der (AlPd_{6/2})₂-Einheiten mit einer Höhe von 4 Å die Struktur längs der 5,4 Å-Achse.

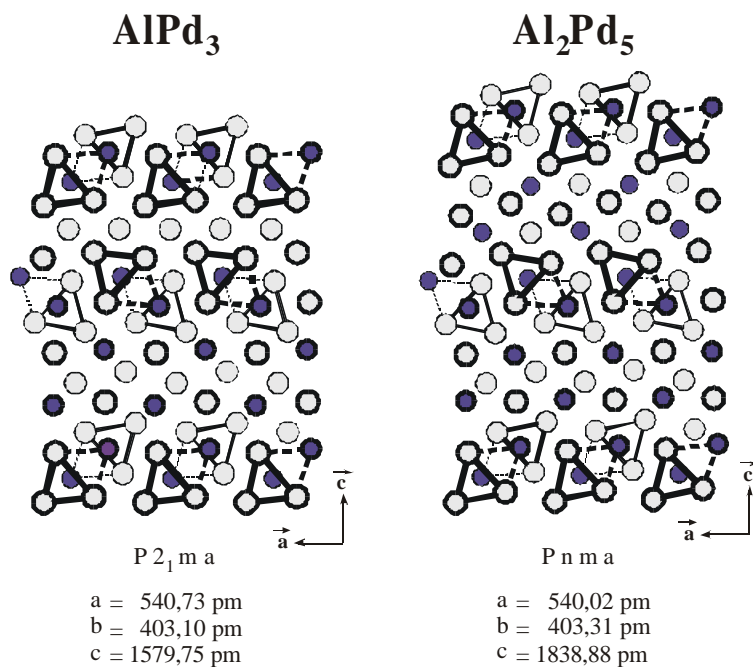


Abbildung 4.10: Vergleich der Kristallstrukturen von AlPd₃ und Al₂Pd₅

Bei Blickrichtung längs c folgen in beiden Fällen den Prismengruppen („Al₂Pd₆“) zunächst drei Atomreihen der (auf die 5,4 Å-Achse bezogenen) Zusammensetzung Al₂Pd₄, die die Al-Atome mit der 12-fachen Koordination enthalten. Während in der aluminiumreicheren Phase der Inhalt der Elementarzelle durch Symmetrieeoperation vervollständigt wird, folgt in AlPd₃ auf die zweite Prismengruppe unter Vervollständigung der Gesamtzusammensetzung (Al₆Pd₁₈ = AlPd₃) eine Pd₂-Reihe aus Pd₉-Atomen. Insbesondere bei Betrachtung dieser wird offensichtlich, dass AlPd₃ nicht-zentrosymmetrisch kristallisiert.

Die Pd-Atome sind 12- oder 13-fach koordiniert. Insbesondere jene an den Stirnseiten der um $1/2 a$ gegeneinander versetzten Prismenstränge (Abbildung 4.11) weisen eine erweiterte Koordinationssphäre auf. In einem regulären Kuboktaeder mit quadratischer Begrenzungs-

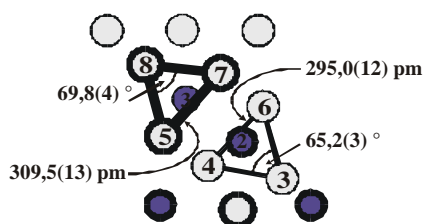


Abbildung 4.11: Geometrie der AlPd₆-Prismen

fläche betrügen die Abstände Pd4 - Pd6 und Pd5 - Pd7 etwa 390 pm. Einhergehend mit der rhombischen Deformation (65,2(3) ° bei Pd3 bzw. 69,8 ° bei Pd8) nähern sich Pd4 und Pd6 auf 295,0(12) pm und Pd5 und Pd7 auf 309,3(13) pm und gelangen so als drei-zehntes Atom in die Koordinationssphäre des jeweils anderen. Bemerkenswert ist die große Ähnlichkeit der Werte für das Prisma, das der gemischtatomaren Atomreihe nahe ist mit den Werten für Al₂Pd₅ (64,0(2) ° und 294,2(6) pm), wohingegen das von den Palladiumatomen begrenzte Prisma eine gewisse Tendenz zu unverzerrt kuboktaedrischer Geometrie erkennen lässt. Der kürzeste homonukleare Pd-Pd-Abstand ist mit 268,0(10) pm nur geringfügig kürzer als in der Pd-Elementstruktur (275 pm).

Elektronische Struktur - Vergleich mit hypothetischem AlPd₃ vom AuCu₃-Typ

AlPd₃ kristallisiert in einer vergleichsweise niedrigsymmetrischen Ordnungsvariante der kubisch-dichtesten Packung, während sowohl AlNi₃ [118] auch AlPt₃ (3 Modifikationen [119]) einfache kubische oder tetragonale Überstrukturen der fcc-Atomanordnung der Elementstrukturen der beteiligten Komponenten ausbilden. Um einen Einblick in die der Struktur von AlPd₃ zugrunde liegenden Bindungsverhältnisse zu erlangen, wurden Bandstrukturechnungen nach der Erweiterten-Hückel-Methode durchgeführt und verglichen mit der elektronischen Struktur einer hypothetischen Phase dieser Zusammensetzung vom AuCu₃-Typ, der nur vier Atome in der kubischen Einheitszelle enthält und in den beiden homologen Systemen auftritt.

Für die an AlPd₃ und der kubischen Modifikation gleicher Dichte ($a = 385,73$ pm) durchgeführten Rechnungen (320 bzw. 64 k-Punkte) standen für Palladium zwei leicht unterschiedliche Sätze von Valenzzustands-Ionisierungsenergien H_{ii} zur Auswahl [69,70], bei deren Verwendung qualitativ ähnliche Ergebnisse erhalten wurden; im Folgenden werden nur die mit den in Tabelle 4.8 aufgeführten Parametern erzielten Resultate diskutiert. Ein errechneter Übertrag von nahezu einer Elementarladung pro Al-Atom auf die Übergangsmetallatome widerspricht zwar den Ergebnissen physikalischer Untersuchungen am System Al-Pd (s. u.), der Versuch, die verwendeten Orbitalparameter zuvor durch ladungsiterative Rechnungen dem untersuchten System anzupassen, führte jedoch zu physikalisch nicht sinnvollen Ergebnissen. Für die folgenden Überlegungen wurde angenommen, dass sich der durch nicht-ideale Valenzzustands-Ionisierungsenergien verursachte Fehler bei beiden Rechnungen gleichartig auswirkt und die Ergebnisse der Bandstrukturechnungen somit im Vergleich aussagekräftig sind.

In Abbildung 4.12. sind Diagramme der Gesamt-Zustandsdichten für AlPd₃ und die AuCu₃-artige Modifikation einander gegenübergestellt.

Tabelle 4.8: Parameter der Hückel-Rechnungen

Atom	Orbital	H_{ii} [eV]	ξ_1^*	c_1^{**}	ξ_2^*	c_2^{**}
Al ^[68]	3s	-12,30	1,17			
	3p	-6,50	1,17			
Pd ^[69]	4d	-12,02	5,98	0,5535	2,613	0,6701
	5s	-7,32	2,19			
	5p	-3,75	2,15			

*: Slater-Typ Orbital-Exponenten

** : Koeffizienten der Doppel- ξ -Ausdehnung

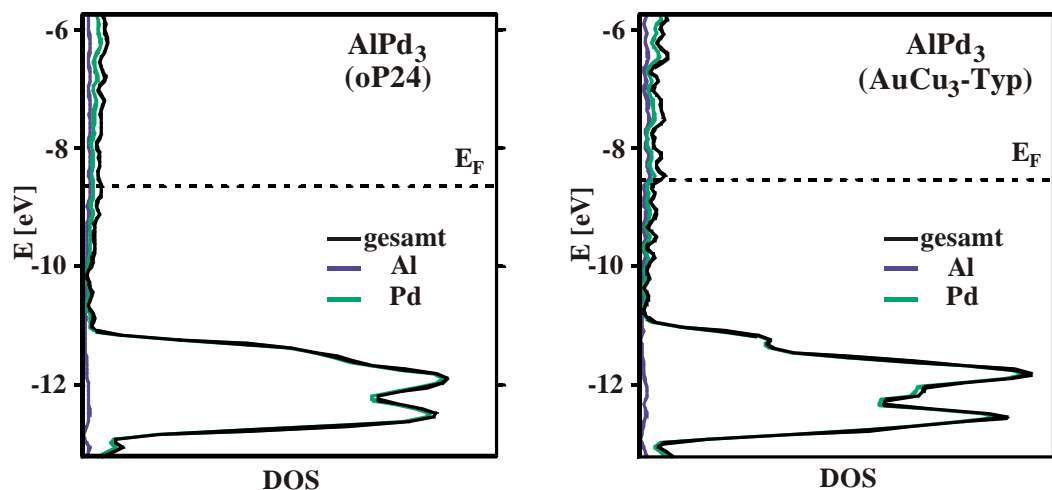


Abbildung 4.12: Elektronische Zustandsdichten für AlPd₃ und eine hypothetische Modifikation vom AuCu₃-Typ

Die Bandstrukturen sind in beiden Fällen geprägt durch einen engen Bereich hoher Zustandsdichte etwa 2 - 4 eV unterhalb der Fermi-Grenze, die für orthorhombisches AlPd₃ bei -8,65 eV, für das kubische Modell bei -8,54 eV liegt. Während dieser offensichtlich dem Pd-d-Block zuzuordnen ist, erstreckt sich zu geringerer Bindungsenergie hin und weit über die Fermi-Grenze hinaus ein kontinuierlicher Bereich geringer, aber stets von null verschiedener Zustandsdichte, der gleichsam Al- und Pd-Charakter trägt. Die für beide Strukturen berechnete Gesamtenergie ist im Rahmen der Rechengenauigkeit identisch.

Nach einem generalisierten Säure-Base-Konzept [120] fungiert Aluminium bei der Legierungsbildung als Lewis-Base, indem s- und p-Elektronendichte in die leeren s-Orbitale des Palladiums mit [Kr]4d¹⁰5s⁰-Elektronenkonfiguration übertragen wird. Nach einem ähnlichen Modell erfolgt bei Reaktion mit einem elektropositiven Metall Übertragung von Elektronendichte von der Fermi-Energie des zulegierten Partners zu der von Palladium, womit die thermodynamische Stabilität der gebildeten Phasen in erster Näherung proportional der Differenz der Fermi-Niveaus der beiden Komponenten sein sollte [121].

Dieser mit den tabellierten Werten für die Elektronegativitäten der Elemente nach Pauling [122] im Einklang stehenden Interpretation widersprechen Röntgenabsorptionskanten-, Photoelektronen-, Mößbauer-, Auger- und NMR-spektroskopische / -metrische Untersuchungen [123-127 + zit. Lit.] an Al-Pd-Legierungen und lassen statt dessen auf einen nur sehr geringen effektiven Ladungsübertrag zwischen den Atomen schließen (s. o.), was durch Bandstrukturechnungen gestützt wird [123,124]: In der Elektronenstruktur elementaren Palladiums ist einem sehr breiten 5sp-Band gleichbleibend niedriger Dichte, das kaum d-Charakter trägt, ein relativ schmales 4d-Band überlagert, in dessen obere Flanke die Fermi-Grenze fällt, so dass an dieser eine erhebliche Zustandsdichte existiert. Bei Wechselwirkung mit einem elektropositiven Element wird einerseits der d-Block zu größeren Bindungsenergien

abgesenkt, damit gefüllt und gleichzeitig durch die abnehmende Zahl kurzer Pd-Pd-Kontakte (Volumenaufweitung) noch schmaler; die Zustandsdichte an der Fermi-Grenze wird erniedrigt (Abbildung 4.12). Durch Hybridisierung eines Teils der Pd-4d- (und 5p- [127]) mit den eigenen sp-Zuständen und denen des Legierungspartners erhalten gleichzeitig unbesetzte Zustände deutliche Anteile Pd-d-Charakter, so dass in der Summe nur sehr wenig Ladungsübertrag stattfindet.

Auch die Kristallorbital-Überlappungspopulationskurven (Abbildung 4.13) sehen für beide Strukturmodelle abgesehen von der auch in der DOS zu beobachtenden Schulter der Pd-Zustände für die kubische Variante bei ca. -11 eV ähnlich aus. Die heteroatomaren Wechselwirkungen sind über den gesamten Energiebereich stark bindender Natur. Jene zwischen den Pd-Atomen sind in der Summe weniger stark bindend, da neben den stark bindenden Zuständen unterhalb -12 eV infolge der nahezu vollbesetzten d-Schale annähernd gleich viele antibindende besetzt sind. Abgesehen von dem im unteren Teil des Energiespektrums zu erkennenden schmalen Bereich antibindender Al-Al-Wechselwirkungen haben diese bis knapp über die Fermi-Grenze hinaus durchweg bindenden Charakter.

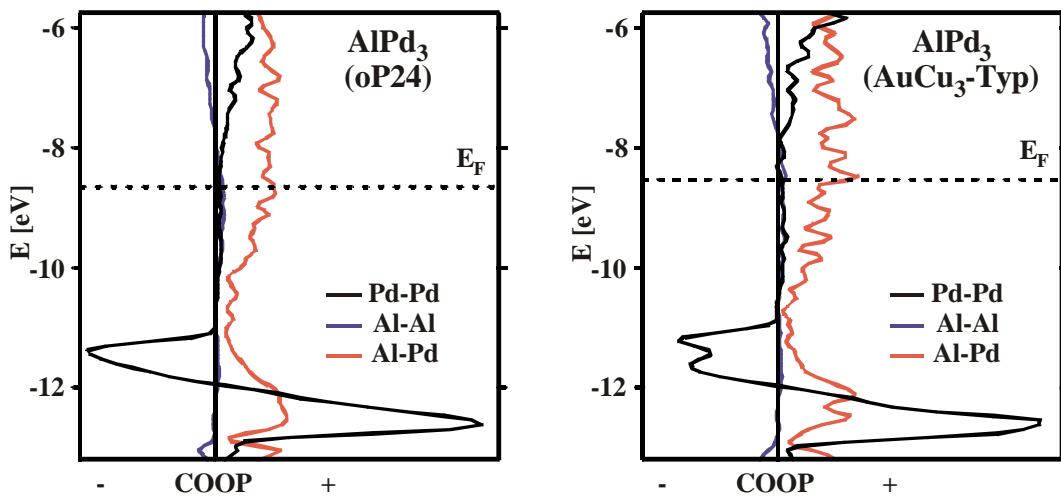


Abbildung 4.13: Kristallorbital-Überlappungspopulationen (COOP) für AlPd₃ und die hypothetische im AuCu₃-Typ kristallisierende Modifikation

Tabelle 4.9: Summierte Mulliken-Überlappungspopulationen (MOP)

Wechselwirkungen	AlPd ₃ (oP24)	AlPd ₃ (cP4)
$\Sigma \text{MOP}_{\text{Pd-Pd}} / \text{Atome}$	0,1425	0,1480
$\Sigma \text{MOP}_{\text{Al-Al}} / \text{Atome}$	0,0584	0,0356
$\Sigma \text{MOP}_{\text{Al-Pd}} / \text{Atome}$	0,3594	0,3759

Bei Betrachtung aufsummierter Werte für die Mulliken-Überlappungspopulationen (MOP) als Maß für die Stärke von Bindungswechselwirkungen wird deutlich, dass das hypothetische AlPd₃ vom AuCu₃-Typ in Bezug auf die den größten Beitrag zur Bindungsenergie ausmachenden heteroatomaren sowie die homoatomaren Pd-Pd-Wechselwirkungen energetisch günstiger sein sollte als die Realstruktur (Tabelle 4.9). Dies wird jedoch kompensiert von dem Stabilitätsbeitrag der Al-Al-Wechselwirkungen, die im orthorhombischen AlPd₃ wesentlich stärker bindend sind als in der kubischen Variante. Sämtliche zugehörigen MOP-Werte sind für Atompaare mit $d_{\text{Al-Al}} = 400$ pm deutlich positiv.

Die Analyse der Abstands-Bindungsstärke-Relationen einzelner Wechselwirkungen eröffnet einen Einblick in die im Gegensatz zum hochsymmetrischen Vergleichsmodell stattfindende Ausdifferenzierung der Bindungsstärken in AlPd₃. Die zunächst nur zur Veranschaulichung der Kristallstruktur von AlPd₃ gewählte Darstellung durch drei verschiedene Strukturblöcke (Al-zentrierte Pd₆-Prismen sowie „Zwischenschichtbereiche“ die entweder 12-fach koordiniertes AlI enthalten oder ausschließlich aus Pd-Atomen gebildet werden) ist auch in der elektronischen Struktur der Verbindung zu erkennen.

Die bindenden Wechselwirkungen der Übergangsmetallatome untereinander (Abbildung 4.14) sind allgemein um so stärker, je kleiner die interatomaren Abstände sind. Darüber hinaus wird deutlich, dass die Bindungen zwischen den Pd-Atomen, welche die Grundflächen der trigonalen Prismen aufspannen, vergleichsweise schwach sind (in den Abbildungen 4.14 und 4.15 grün markiert). Überdurchschnittlich starke Pd-Pd-Bindungen (rot hervorgehoben) werden dagegen im aluminiumfreien Teil der Struktur zwischen Pd7, Pd8 und Pd9 ausgebildet - mit Ausnahme der speziell gekennzeichneten Wechselwirkung Pd7-Pd8, die bei Darstellung durch eine Verbindungslinie eine Prismengrundfläche begrenzt.

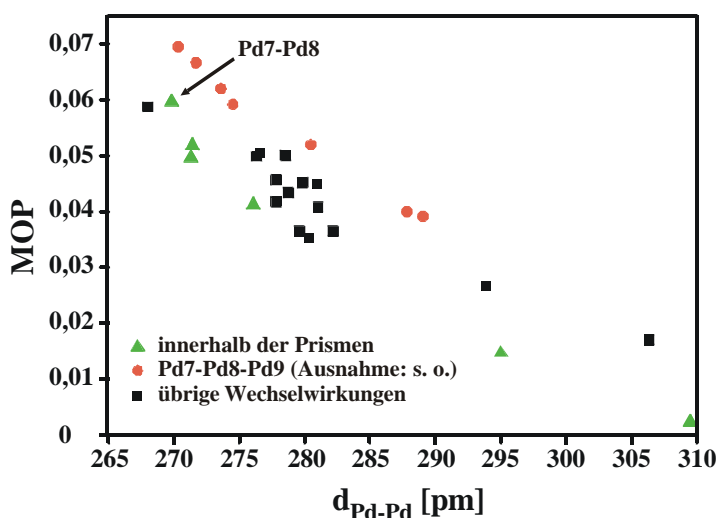


Abbildung 4.14: AlPd₃: Ausdifferenzierung der Pd-Pd-Wechselwirkungen

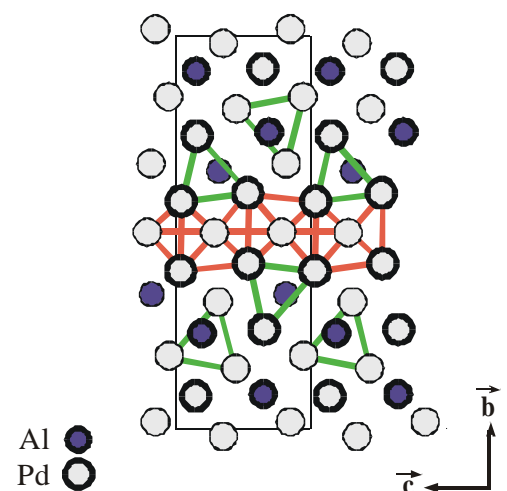


Abbildung 4.15: schwache (grün) und starke (rot) Pd-Pd-Bindungen in AlPd₃

Bei detaillierter Betrachtung der heteroatomaren Wechselwirkungen in Abhängigkeit vom interatomaren Abstand (Abbildung 4.16) sind wiederum Gruppen überdurchschnittlich starker (in Abbildung 4.17 rot hervorgehoben) und vergleichsweise schwacher Bindungen zu erkennen, die mit den mehrfach erwähnten Strukturmotiven korreliert werden können. So bildet Al1 im „Zwischenschichtbereich“ der Zusammensetzung Al₂Pd₄ für den gegebenen Abstand besonders starke Bindungen mit Pd1 und Pd2 aus; Al3 realisiert dies mit den vier Atomen seines Koordinationspolyeders, die dem gegenüberstehenden Prismenstrang am entferntesten sind; auch wenn Pd6 gleichzeitig einen anderen kurzen Abstand zu Al2 ausbildet. Dementsprechend weniger stark sind heteroatomare Bindungen zwischen den sich gegenüberstehenden AlPd₆-Prismen (grün markiert in Abbildung 4.18).

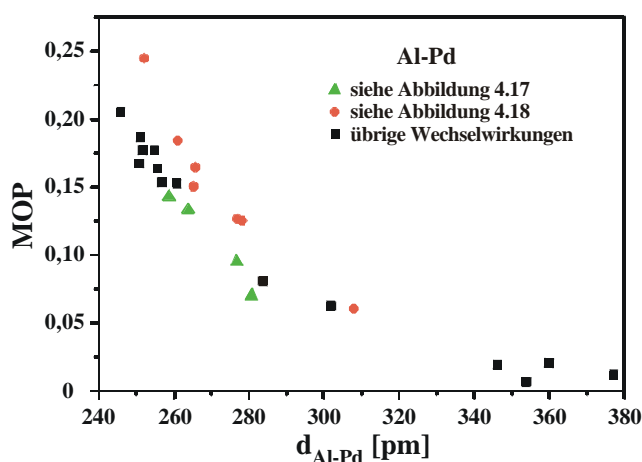


Abbildung 4.16: Abstands-Bindungsstärke-Analyse heteroatomarer Bindungen in AlPd₃

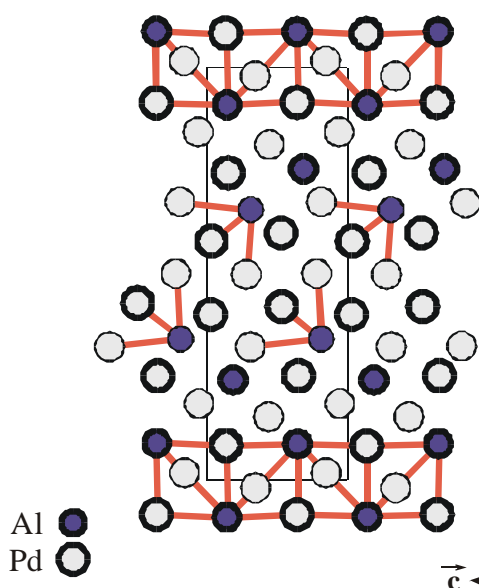


Abbildung 4.17: besonders starke Al-Pd-Bindungen in AlPd₃

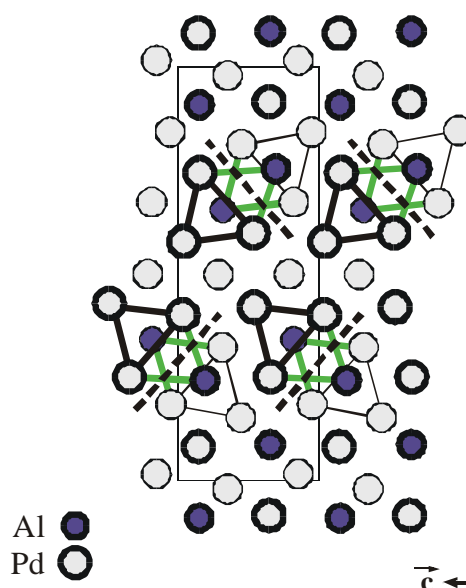


Abbildung 4.18: vergleichsweise schwache Al-Pd-Bindungen in AlPd₃

4.3 AlPd₅ - eine Ordnungsvariante der kubisch-dichtesten Kugelpackung ohne weitreichende Separation der Atome der Minderheitskomponente

Einleitung

An palladiumreichen Phasen, in denen der Stoffmengenanteil der Minderheitskomponente noch geringer ist als der Stöchiometrie MPd₅ entsprechend, sind nur die Phosphide P₂Pd₁₅ [128] und PPd₆ ([129], siehe auch Strukturdiskussion in Kapitel 6.3) sowie eine Reihe von Phasen der Zusammensetzung MPd₇ mit M = Y, Ce, Sm, Eu, ... [130] bekannt, die im CuPt₇-Strukturtyp [131] kristallisieren - einer simplen $2a \times 2a \times 2a$ -Überstruktur des AuCu₃-Typs; über die vermutlich hierzu isotypen Phasen MgPd₇ und MgPt₇ ist berichtet worden ([15]; siehe auch Kapitel 7.1 und 8.1).

Eine AlPd₅ analoge Zusammensetzung haben (Ca,Sr,Ba,La)Pd₅ vom CaCu₅-Typ (Pearson-Symbol hP6 [12]) und die isotypen Phasen AsPd₅ und GePd₅, in deren Strukturen eine monokline Ordnungsvariante der kubisch-dichtesten Packung ausgebildet wird (mC24 [132]).

Über AlPd₅, das der Indizierung seines Reflexmusters bei Röntgenbeugungsaufnahmen zufolge [112] orthorhombisch in einer noch aufzuklärenden neuartigen Überstruktur einer fcc-Randlösungsphase kristallisiert, in die es sich oberhalb etwa 600 °C umwandelt, wird im Folgenden berichtet.

Elektrische Leitfähigkeit

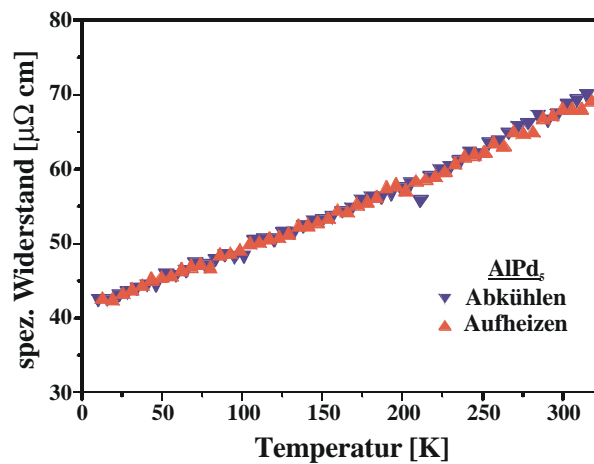
AlPd₅ in Form eines bei 550 °C für 72 Stunden gesinterten Pulverpresslings zeigt bei einer temperaturabhängigen Messung seines elektrischen Widerstands (Stromstärke: 100 mA, Höhe des Presslings: 0,9 mm, Abstand der inneren Kontakte: 3,8 mm) gute elektrische Leitfähigkeit (Abbildung 4.19). Während die Platingruppenmetalle Ru, Rh, Os und Ir bei tiefen Temperaturen ($T < 1$ K) supraleitend werden und z. B. YPd₅B₃C_{0,3} [133] eine Sprungtemperatur von $T_C \sim 23$ K aufweist, zeigen weder Palladium [116] noch eine der untersuchten Proben entsprechendes Verhalten im gewählten Messbereich.

Die für AlPd₅ gemessenen Absolutwerte des spezifischen Widerstands liegen zwischen denen reinen Palladiums und der nächst palladiumärmeren Verbindung AlPd₃ (Kapitel 4.2). Eine Analyse zusammengestellter Daten (Tabelle 4.10) belegt anhand der Messung an einem Pressling aus Pd-Pulver im Vergleich zu gediegenem Palladium die Aussagekräftigkeit der Messmethodik zumindest bei Raumtemperatur. Ferner wird deutlich, dass im System Al-Pd ähnlich wie in vielen anderen [113] der Widerstand geordneter intermetallischer Phasen deutlich höher ist als jener der eingesetzten elementaren Metalle.

Tabelle 4.10: Spezifische elektrische Widerstände einzelner Substanzen im System Al-Pd

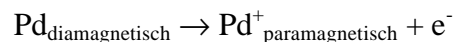
	$\rho_{(300K)} \times 10^6 [\mu\Omega \text{ cm}]$	$\rho_{(15K)} \times 10^6 [\mu\Omega \text{ cm}]$
Pd (Block) ^[113]	10,8	0,024*
Pd (Pulver)	18	10
AlPd ₅	68	42
AlPd ₃	163	87
Al (Block) ^[113]	2,7	0,0008*

*: bei 20 K

**Abbildung 4.19:** Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands eines Pulverpresslings aus AlPd₅

Magnetische Eigenschaften von AlPd₅ und anderen palladiumreichen Legierungen

Palladium zeigt einen (mit steigender Temperatur abnehmenden) starken Paramagnetismus, der viel größer ist als der von delokalisierten Valenzelektronen herrührende Pauli'sche Magnetismus [115,116]. Im Einklang mit den gemessenen Eigenschaften ist die Modellvorstellung einer partiellen Dissoziation etwa der Hälfte der Pd-Atome nach:



sowie die Annahme eines nicht ganz vollbesetzten d-Bands mit einer Elektronenkonfiguration für Pd von $[\text{Kr}]4d^{9,64}5(sp)^{0,36}$ [134].

Während die Zugabe geringer Stoffmengenanteile Rhodium die paramagnetische Suszeptibilität von Palladium weiter erhöht (für $x_{\text{Rh}} = 0,15$ [135]), führen die meisten Legierungspartner zu einer deutlichen Abnahme des Paramagnetismus. Binäre Systeme von Pd mit mehr als

25 at.-% Si bzw. Ge, 35 % Al und ca. 50 % Cu, Ag oder Au zeigen diamagnetisches Verhalten [136]. Gleiches wird beobachtet beim Beladen von Pd mit Wasserstoff: bei einer Zusammensetzung von Pd-H_{0,66} ist der Paramagnetismus des Metalls auf null gesunken [116].

Die an 187,2 mg AlPd₅ aus einer röntgenographisch phasenreinen Probe bei Magnetfeld-stärken von 500 G und 10 kG gemessene und um diamagnetische Anteile korrigierte (Anwendung extrapolierter Werte für nullwertiges Pd nach [114]) molare magnetische Suszeptibilität ist in Abbildung 4.20 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Verbindung zeigt im untersuchten Temperatur- und Feldstärkenbereich einen starken, nahezu temperaturunabhängigen Paramagnetismus.

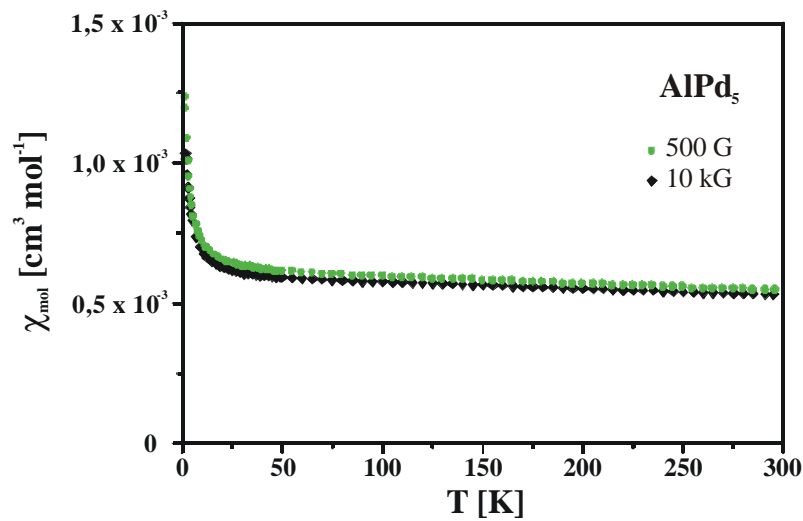


Abbildung 4.20: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von AlPd₅

Die Änderung der paramagnetischen Suszeptibilität von Legierungen im System Al-Pd in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist in Tabelle 4.11 tabellarisch zusammengefasst.

Tabelle 4.11: paramagnetische Suszeptibilitäten ausgewählter Phasen im System Al-Pd

Phase	$\chi_{(10K)} \times 10^6$	$\chi_{(300K)} \times 10^6$
Pd ^{[137] *}	11,4	5,86
Pd-Pulver ^{**}	8,22	5,70
AlPd ₅ ^{**}	1,23	0,95
AlPd ₃ ^{**}	0,50	0,25

*: bei 14,7 bzw. 288 K

**: bei H = 10 kG

Strukturbestimmung

Nachdem Vorarbeiten ergeben hatten, dass AlPd₅ orthorhombisch primitiv mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert [112], wurden die Indizierungen aller 17 eindeutig zuordenbaren Reflexe auf Guinier-Aufnahmen mit $2\Theta < 50^\circ$ (Cu K α_1 -Strahlung) analysiert. Die beobachteten systematischen Reflexauslöschungen sind verträglich mit der Raumgruppe Pnma. Da auch bei Annahme dieser Symmetrie sämtliche beobachteten Reflexe indiziert werden konnten, wurde die Kristallstruktur der Verbindung unter dieser Vorgabe voraussetzungsfrei aus den integralen Intensitäten eines Röntgenpulverdiffraktogramms (Abbildung 10.2 und Tabelle 10.2) einer nahezu phasenreinen Probe gelöst.

Die Lageparameter der fünf kristallographisch unabhängigen Übergangsmetallatome, die sämtlich spezielle Lagen besetzen, wurden mittels Direkte Methoden erhalten. Die Positionsparameter für Aluminium konnten aus einer geometrischen Analyse der Palladiumteilstruktur gefolgert werden. Das erhaltene Strukturmodell ließ sich auch bei Einführung individueller isotroper thermischer Auslenkungsparameter für alle Atome ohne Auffälligkeiten über eine Rietveld-Profilanpassung verfeinern. Details zur Röntgenstrukturanalyse sind in Tabelle 4.13 zusammengestellt.

Bei der Freigabe der Besetzungsparameter einzelner Atomlagen unter gleichzeitiger vorübergehender Fixierung des zugehörigen Auslenkungsparameters wurden innerhalb der von dem verwendeten Rietveld-Rechenprogramm [51] angegebenen Standardabweichung auf keiner Position Hinweise auf eine Unter- oder Gemischtbesetzung gefunden.

Die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome enthält Tabelle 4.12, Abbildung 4.21 zeigt eine Projektion der Kristallstruktur entlang der kürzesten kristallographischen Achse. Interatomare Abstände sind in Tabelle 4.14 aufgelistet.

Tabelle 4.12: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter der Atome für AlPd₅

Atom	Lage ^{a)}	x	y	z	B _{iso} [10 ⁴ pm ²]
Al1	4c	0,0777(12)	1/4	0,8890(14)	0,4(2)
Pd1	4c	0,2963(4)	1/4	0,2147(4)	1,72(10)
Pd2	4c	0,0422(3)	1/4	0,2192(4)	0,90(8)
Pd3	4c	0,3360(3)	1/4	0,5437(4)	0,96(9)
Pd4	4c	0,0707(4)	1/4	0,5722(4)	0,89(7)
Pd5	4c	0,3156(4)	1/4	0,8830(4)	0,46(8)

^{a)} Wyckoff-Notation

Tabelle 4.13: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von AlPd₅

<i>Verfeinerung der Strukturdaten</i>	
Summenformel	AlPd ₅
Strukturtyp	neuartig
Raumgruppentyp (Nr.)	P n m a (62)
Z	4
a [pm]	1071,80(2)
b [pm]	399,906(7)
c [pm]	808,394(13)
V [10 ⁶ pm ³]	346,49
molare Masse pro Formeleinheit [g mol ⁻¹]	558,98
$\rho_{\text{rö}}$ [g cm ⁻³]	10,71
Gewichtsanteil an der Probe (röntgenographisch)	88%
R _B	0,023
<i>Messparameter</i>	
Diffraktometertyp	Philips X'Pert-MPD
Röntgenstrahlung	Cu K _{α}
Messbereich [°]	5,01-99,99
Schrittweite in 2 θ [°]	0,02
Messmodus	kontinuierlich
Messzeit pro Intervall [s]	25
Temperatur	Raumtemperatur
<i>Strukturlösung und Rietveld-Anpassung</i>	
Programm zur Datenaufbereitung	DIFFRAKT
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-86
Rietveld-Programm	X'Pert Plus
Art der Verfeinerung	Profilanpassung
Untergrundanpassung	Polynom 5. Grades
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Anzahl der Reflexe für AlPd ₅	208
verfeinerte Parameter insgesamt	44
davon Orts- und Auslenkungsparameter für AlPd ₅	18
R _P	0,064
wR _P	0,087
statistisch erwarteter wR _P	0,053
χ^2	2,6
<i>zusätzliche Phase</i>	
Summenformel (Strukturtyp)	Al _x Pd _{1-x} (Cu-Typ)
a [pm]	387,793(13)
Anzahl der Reflexe	5
verfeinerte Parameter	6
R _B	0,019

Diskussion

AlPd₅ kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp, dessen auffälligstes Merkmal von den Atomen der Minderheitskomponente ausgebildete Zick-Zack-Ketten sind. Die im linken Teil von Abbildung 4.21 zusätzlich zu den gewinkelten Ketten eingezeichneten Verbindungslinien heben andererseits den Charakter der Kristallstruktur als niedersymmetrische Ordnungsvariante eines entsprechenden Mischkristalls vom Cu-Typ hervor, die sechs fcc-Pseudozellen enthält.

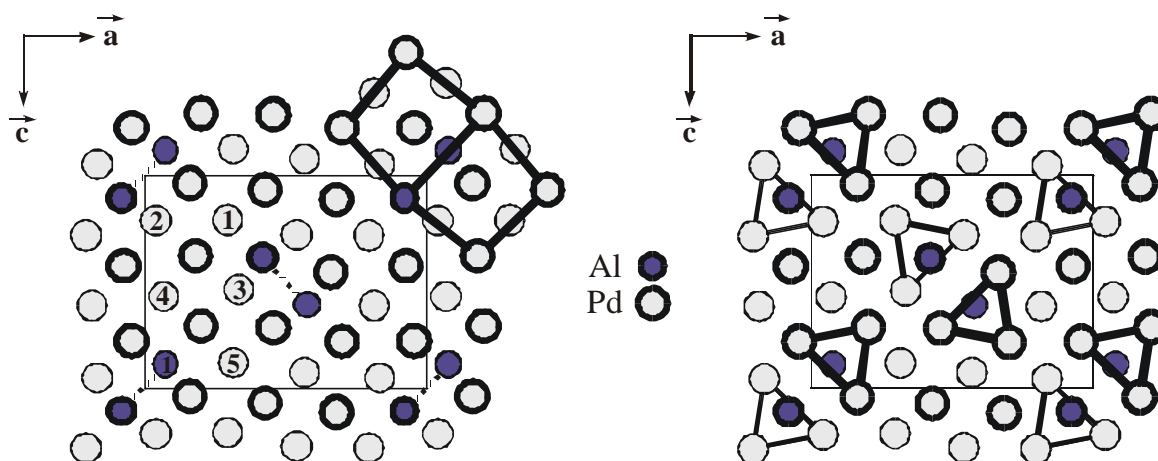


Abbildung 4.21 Die Kristallstruktur von AlPd₅ in Projektion auf (010); dünn umrandete Atome in $y = 1/4$, andere in $y = 3/4$

In AlPd₅ sind die Leichtmetallatome mit Einschränkung noch der primären Koordinationssphäre der jeweiligen Kettennachbarn zuzuordnen (s. u.), auch wenn ihr interatomarer Abstand ($d_{\text{Al-Al}} = 316,2(13) \text{ pm}$) um mehr als 10 % größer als der doppelte Metallradius ist [117]. Für intermetallische Phasen ähnlicher Stöchiometrien sind in Einzelfällen auch Abstände der Atome der Minderheitskomponente berichtet worden, die kleiner oder gleich dem doppelten Metallradius sind (z. B. Al₄₅V₇ [138], Mg₂Zn₁₁ [139] oder MnU₆ [140]).

AlPd₅ nimmt unter den Überstrukturen kubisch- oder hexagonal-dichter Packungen mit geringen Stoffmengenanteilen der Minderheitskomponente eine Sonderstellung ein, da in typischen Vertretern wie dem AuCu₃- (cP4), Al₅W- (hP12 [141]) oder Cu₇Pt-Typ (cF32 [131]) die im Unterschuss enthaltenen Atome deutlich weiter voneinander separiert sind. Auch in niedersymmetrischen Varianten wie beispielsweise dem monoklinen AsPd₅ [132] sind die kürzesten As-As-Abstände keinesfalls gegenseitig der primären Koordinationssphäre dieser Atome zuzuordnen ($d_{\text{min. As-As}} = 407,6 \text{ pm}$).

Das im rechten Teil der Abbildung 4.21 herausgehobene Merkmal der Struktur von AlPd₅ sind Paare von Al-zentrierten Pd₆-Prismen, die sich um $1/2 b$ gegeneinander in der Höhe versetzt

gegenüberstehen. Diese Prismen sind über gemeinsame Dreiecksflächen längs [010] zu Strängen kondensiert. Zusammen mit vier zusätzlichen Pd-Atomen über den Rechtecksflächen (Abbildung 4.22, oberer Teil) bestehen zehn enge heteroatomare Kontakte ($d_{\text{Al-Pd}} = 253,3(8) \text{ pm} - 279,4(9) \text{ pm}$), wobei der mittlere Abstand mit $261,8 \text{ pm}$ die Summe der Metallradien von 280 pm [117] wesentlich unterschreitet.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die partiellen Atomvolumina von Aluminium und Gallium in Ni-, Pd- und Pt-reichen Legierungen deutlich geringer als im Element selbst und in den jeweiligen Randlösungsphasen unabhängig von der Art des Gruppe-10-Metalls sind [142]. Dementsprechend sind trotz des größeren Metallradius von Al gegenüber Pd ($143 \text{ zu } 137 \text{ pm}$) die mittleren Atomvolumina in AlPd₅ ($14,44 \times 10^6 \text{ pm}^3$) sowie Al₁₇Pd₈₃ ($14,50 \times 10^6 \text{ pm}^3$, Kapitel 4.1) kleiner als in elementarem Palladium ($14,73 \times 10^6 \text{ pm}^3$).

Unter Einbeziehung der Nachbarn aus den gewinkelten Ketten sind die Al-Atome in AlPd₅ verzerrt kuboktaedrisch koordiniert (Abbildung 4.22, unterer Teil), wobei der Bezug zur kubischen Randlösungsphase deutlich wird (Koordinationszahl $10 + 2$).

Bei den Bandstrukturechnungen für AlPd₃, dessen Festkörperstruktur derartige Al-Zick-Zack-Ketten in nahezu identischer kristallchemischer Umgebung enthält, war deutlich bindender Charakter für die Al-Al-Wechselwirkungen entlang der gewinkelten Kette nachgewiesen worden (Kapitel 4.2).

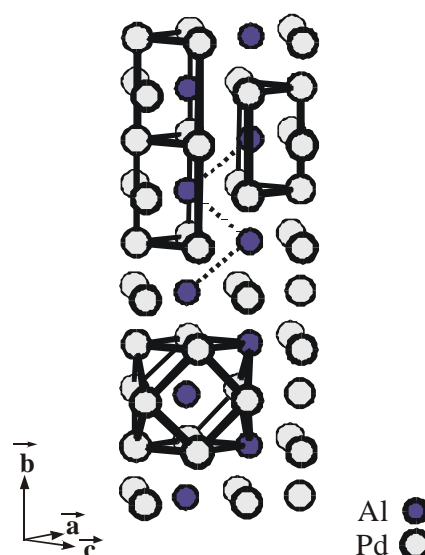


Abbildung 4.22: Koordination der Al-Atome

Tabelle 4.14: Anteil der Pd-Atome mit Koordinationszahl 12

Phase	Anteil der Atome mit KZ 12 an der Gesamtheit der Pd-Atome
AlPd ₂	0
Al ₂ Pd ₅	20 %
AlPd ₃	33 %
AlPd ₅	60 %
Al _x Pd _{1-x}	100 %

Die Koordinationspolyeder von Pd1, Pd4 und Pd5 sind nahezu regulär kuboktaedrisch (Abbildung 4.23 links). Tabelle 4.14 zeigt den zunehmenden Anteil von Pd-Atomen mit Koordinationszahl 12 bei steigendem Palladiumgehalt im System Al-Pd. Pd2 und Pd3 an den Stirnseiten der sich gegenüber stehenden Prismenstränge (Abbildung 4.23 rechts) weisen infolge ihres kurzen Abstands eine erweiterte Koordinationssphäre auf ($d = 306,6(5)$ anstatt ca. 387 pm im fcc-Mischkristall).

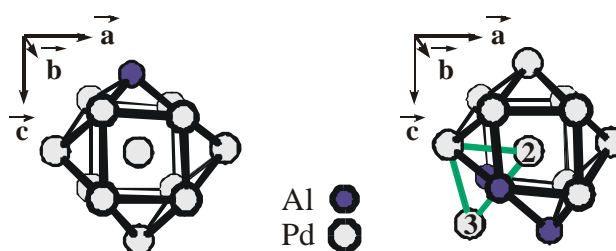


Abbildung 4.23: Typische Koordinationpolyeder für Pd-Atome (links: Pd4, rechts: Pd2)

Tabelle 4.15: Interatomare Abstände kleiner 400 pm für AlPd₅ in pm

Al1	- Pd2	253,3(8)	2x	Pd3	- Al1	253,3(8)	2x
	- Pd3	253,3(8)	2x		- Al1	264,7(13)	1x
	- Pd5	255,0(13)	1x		- Pd1	269,3(5)	1x
	- Pd4	256,2(12)	1x		- Pd5	275,1(4)	1x
	- Pd3	264,7(13)	1x		- Pd2	277,7(3)	2x
	- Pd2	269,7(12)	1x		- Pd1	281,4(3)	2x
	- Pd1	279,4(9)	2x		- Pd4	285,3(5)	1x
	- Al1	316,2(13)	2x		- Pd5	288,6(3)	2x
	- Pd1	352,4(13)	1x		- Pd2	306,6(5)	1x
	- Pd5	356,7(13)	1x		- Al1	393,1(12)	1x
	- Pd3	393,1(12)	1x		- Pd4	399,6(5)	1x
	- Al1	399,906(7)	2x		- Pd3	399,906(7)	2x
Pd1	- Pd2	269,0(5)	1x	Pd4	- Al1	256,2(12)	1x
	- Pd5	269,0(5)	1x		- Pd1	271,3(4)	2x
	- Pd3	269,3(5)	1x		- Pd5	275,8(6)	1x
	- Pd5	269,9(3)	2x		- Pd4	276,7(4)	2x
	- Pd4	271,3(4)	2x		- Pd5	279,7(4)	2x
	- Pd2	272,3(5)	1x		- Pd3	285,3(5)	1x
	- Al1	279,4(9)	2x		- Pd2	287,0(5)	1x
	- Pd3	281,4(3)	2x		- Pd2	288,2(4)	2x
	- Al1	352,4(13)	1x		- Pd5	363,4(5)	1x
	- Pd4	374,5(6)	1x		- Pd1	374,5(6)	1x
	- Pd4	376,8(5)	1x		- Pd1	376,8(5)	1x
	- Pd1	399,906(7)	2x		- Pd3	399,6(5)	1x
					- Pd4	399,906(7)	2x
Pd2	- Al1	253,3(8)	2x	Pd5	- Al1	255,0(13)	1x
	- Pd1	269,0(5)	1x		- Pd1	269,0(5)	1x
	- Al1	269,7(12)	1x		- Pd1	269,9(3)	2x
	- Pd1	272,3(5)	1x		- Pd3	275,1(4)	1x
	- Pd3	277,7(3)	2x		- Pd4	275,8(6)	1x
	- Pd5	284,1(3)	2x		- Pd4	279,7(4)	2x
	- Pd4	287,0(5)	1x		- Pd2	284,1(3)	2x
	- Pd4	288,2(4)	2x		- Pd3	288,6(3)	2x
	- Pd3	306,6(5)	1x		- Al1	356,7(13)	1x
	- Pd5	399,7(5)	1x		- Pd4	363,4(5)	1x
	- Pd2	399,906(7)	2x		- Pd2	399,7(5)	1x
					- Pd5	399,906(7)	2x

Trotz einiger offensichtlicher Gemeinsamkeiten sind die Kristallstrukturen von AlPd₅ und des ebenfalls mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle im Raumgruppentyp $Pnma$ kristallisierenden SrZn₅ [143] grundsätzlich verschieden.

Der linke Teil von Abbildung 4.24 zeigt zwar, dass auch in SrZn₅ Zick-Zack-Ketten aus Atomen der Minderheitskomponente die Struktur in Richtung der kristallographisch kürzesten Achse durchziehen; dabei ist der Sr-Sr-Abstand mit 402,2 pm klein im Verhältnis zum Metallradius von 215 pm [117].

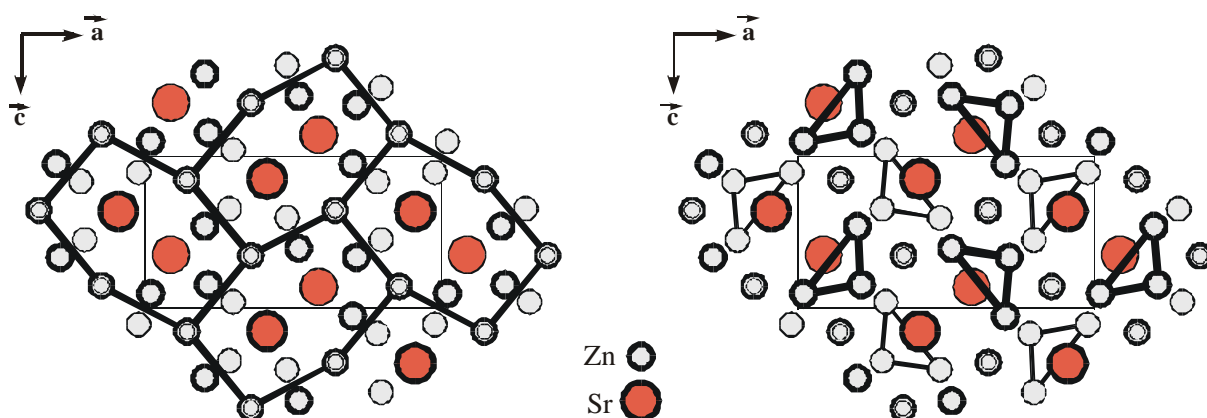


Abbildung 4.24: Die Kristallstruktur von SrZn₅ in Projektion auf (010); dick umrandete Atome in $y = 1/4$, dünn umrandete in $y = -1/4$; doppelt umrandete in $y = 0$ sowie $y = 1/2$

Die stark unterschiedlichen Achsverhältnisse (z. B. $a/c_{\text{SrZn}_5} = 1,96$ gegenüber $a/c_{\text{AlPd}_5} = 1,33$), die Besetzung einer achtzähligen Lage (anstatt Pd4 und Pd5 in $4c$; doppelt umrandete Atome in der „Prismendarstellung“ im rechten Teil der Abbildung) sowie leichte Unterschiede in den transformierten Lageparametern der Atome haben zur Folge, dass die Struktur praktisch nicht als Ordnungsvariante einer kubisch-dichten Packung beschrieben werden kann. Die Erdalkaliatome sind von 19 Zn in Abständen von 328 bis 392 pm und den beiden Kettennachbarn umgeben. Die Zn-Atome weisen bei Zählung nach der Methode der größten Lücke [144] Koordinationszahlen zwischen 8 und 11 auf.

²⁷Al-Festkörper-NMR-Spektroskopie

(in Kooperation mit Dr. Jürgen Senker, Ludwig-Maximilians-Universität München und Dr. Frank Haarmann, Universität Dortmund)

Zusammen mit anderen physikalischen oder theoretischen Untersuchungen (wie z. B. magnetischen Messungen, Bandstrukturechnungen, ...) kann die Festkörper-NMR-Spektroskopie einen Beitrag zum Verständnis der elektronischen Struktur metallischer Legierungen liefern, da der für einen Atomkern gemessene isotrope Knight-Shift näherungsweise direkt proportional der gesamten elektronischen Zustandsdichte an der Fermi-Grenze sowie ihrem s-Charakter am untersuchten Kern ist [59,145].

Als Einstieg in die geplante systematische Untersuchung aller palladiumreichen Phasen des Systems Al-Pd wurden an Proben von AlPd₅ und fcc-Mischkristall gleicher Zusammensetzung (Al₁₇Pd₈₃; hergestellt durch 24-stündige Warmbehandlung von röntgenographisch reinem AlPd₅ bei 800 °C) ²⁷Al-MAS-Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in den Abbildungen 4.25 und 4.26 wiedergegeben sind.

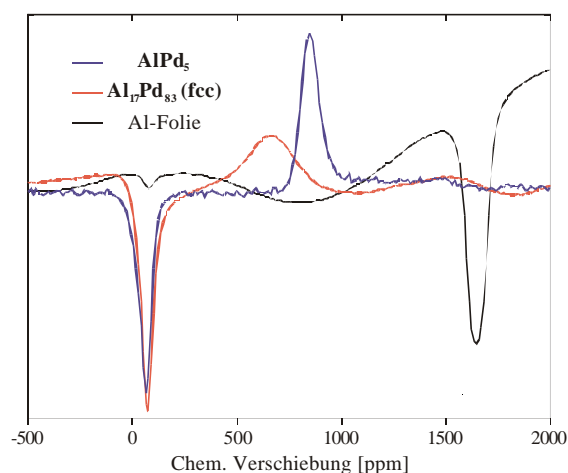


Abbildung 4.25: NMR-Spektren von AlPd₅ und fcc-Mischkristall (Dortmund)

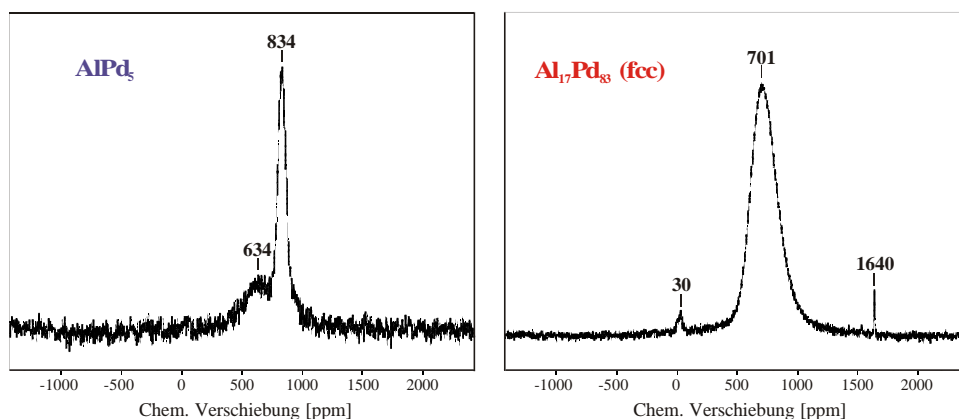


Abbildung 4.26: NMR-Spektren von AlPd₅ bzw. Al₁₇Pd₈₃ (München)

Das orthorhombische AlPd₅ zeigt in beiden Messungen einen relativ schmalen Peak bei $\delta = 849 / 834$ ppm in Relation zum Standard (1 molare AlCl₃- bzw. Al(NO)₃-Lösung). Obwohl ²⁷Al einen Kernspin von $S = 5/2$ hat, ist - wie auch in sämtlichen Spektren - nur der Hauptübergang ($-1/2 \leftrightarrow +1/2$) zu erkennen, die Satelliten ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$; $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$) sind offensichtlich derart verbreitert, dass sie nicht auszumachen sind. Der nur in einer Messung (Abbildung 4.26, links) bei $\delta = 634$ ppm verzeichnete Effekt wird vernachlässigt.

Bei wesentlich geringerer chemischer Verschiebung ($\delta = 663 / 701$ ppm) und mit einer erheblich größeren Halbwertsbreite erscheint ein Singulett für den kubischen Mischkristall. Die im rechten Teil von Abbildung 4.26 zu erkennenden Peaks geringer Intensität werden außer Acht gelassen.

Dass für die Leichtmetallatome in AlPd₅ und dem Mischkristall gleicher Zusammensetzung deutlich unterschiedliche Knight-Shifts gemessen werden, ist ein deutlicher Hinweis auf erhebliche Unterschiede der Elektronenstruktur dieser Phasen nahe der Fermi-Grenze - Abwesenheit magnetischer Effekte wie Spinkopplung vorausgesetzt [146]. Da jedoch in gemessene Knight-Shifts neben dem direkt mit der Bandstruktur korrelierenden isotropen Anteil auch Quadrupol-Verschiebungen zweiter Ordnung [62] in hier nicht abzuschätzender Größe eingehen, ist auf Grundlage des bisherigen Kenntnisstands eine weiterreichende Interpretation der Ergebnisse an dieser Stelle nicht möglich.

Die jeweils deutlich größere Halbwertsbreite des Peaks für den Mischkristall Al₁₇Pd₈₃ im Vergleich zu dem für die geordnete Verbindung ist eventuell auf die Überlagerung leicht verschiedener Einzelspektren für Kerne unterschiedlicher Umgebung infolge statistischer Verteilung der Al-Atome auf die Gitterplätze in der Randlösungsphase zurückzuführen. Da die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, sind gleichzeitig auch Vibrations-einflüsse auf die Spin-Gitter-Relaxationszeiten in den verschiedenen Strukturen und damit die Linienform bedeutsam [59].

Zusammenfassung

Im System Al-Pd konnten zwei neue Phasen mit sehr engem Homogenitätsgebiet charakterisiert werden. Diese erweisen sich als gute metallische Leiter, wobei der spezifische Widerstand mit steigendem Aluminiumgehalt zunimmt. Ebenso ist ein stetiges Absinken der magnetischen Suszeptibilität mit zunehmendem Anteil an Hauptgruppenmetall zu beobachten.

Strukturbestimmendes Merkmal der nicht-zentrosymmetrischen Kristallstruktur von **AlPd₃** (eigener Strukturtyp, $Pmc2_1$, $Z=6$; peritektische Zersetzung bei 775 °C) sind von 10 Pd in Form eines über den Rechtecksflächen vierfach überkappten trigonalen Prismas umgebene Al-Atome. Zwei weitere relativ kurze homoatomare Kontakte ergänzen die Koordinationssphäre zu einem verzerrten Kuboktaeder unter Ausbildung von Al-Al-Zick-Zack-Ketten. Bandstrukturrechnungen nach der Erweiterten Hückel-Methode belegen eine deutliche Ausdifferenzierung der Bindungswechselwirkungen gegenüber einer einfachen Bindungslänge-Bindungsstärke-Korrelation. Den homonuklearen Wechselwirkungen entlang der Zick-Zack-Kette kann bindender Charakter zugeschrieben werden.

Die Kristallstruktur von **AlPd₅** (eigener Typ, $Pnma$, $Z=4$) ist bei Analyse der Metrik der Elementarzelle und der verzerrt kuboktaedrischen Koordination aller Atome als Ordnungsvariante eines fcc-Mischkristalls, in den die Verbindung sich oberhalb etwa 600 °C umwandelt, aufzufassen. Für eine derartige Überstruktur der kubisch-dichtesten Atomanordnung ist die Ausbildung von relativ kurzen homoatomaren Kontakten (entlang einer Zick-Zack-Kette) ungewöhnlich. Erste Ergebnisse ²⁷Al-Festkörper-NMR-spektroskopischer Untersuchungen lassen auf erhebliche Unterschiede der Elektronenstrukturen von AlPd₅ und dem Mischkristall gleicher Zusammensetzung Al₁₇Pd₈₃ nahe der Fermi-Grenze schließen.

5 Das System Gallium-Palladium

5.1 Phasenbeziehungen [77,78]

Das Zustandsdiagramm des binären Systems Gallium-Palladium (Abbildung 5.1, Tabelle 5.1 [147]) verzeichnet neben den beiden Randphasen sechs strukturell charakterisierte intermetallische Phasen. Es deutet darüber hinaus noch die Existenz einer Hochtemperaturphase $\text{Ga}_9\text{Pd}_{11}$ sowie einer sich peritektoid zersetzenden Substanz mit der abgeschätzten Summenformel GaPd_3 an.

Ga-Pd Phase Diagram

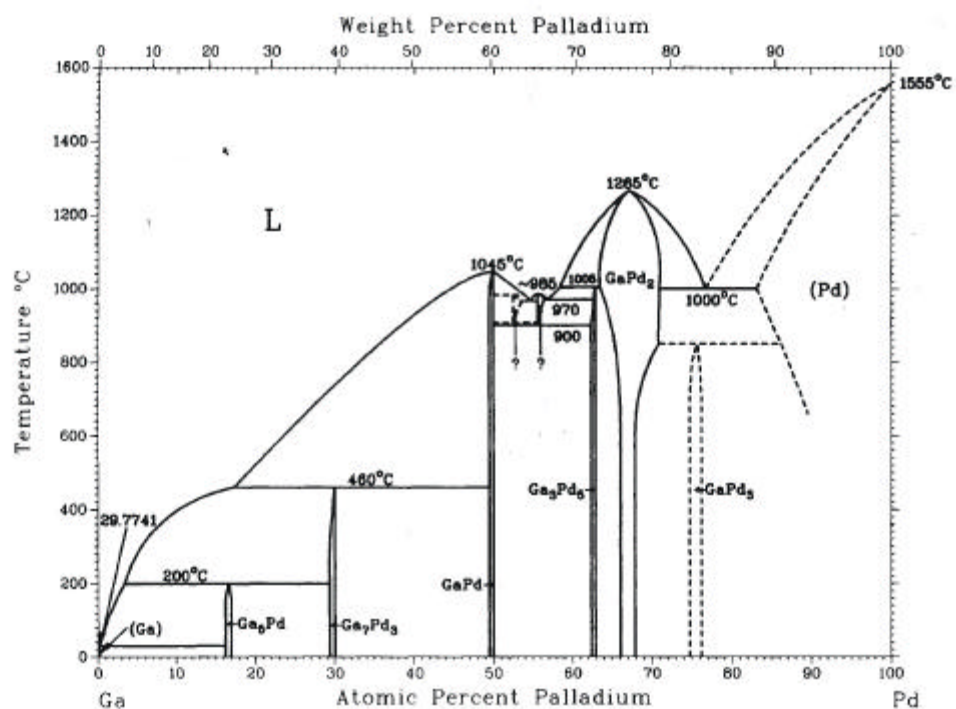


Abbildung 5.1: Phasendiagramm Ga-Pd [147]

Tabelle 5.1: Übersicht über die Phasen im binären System Ga-Pd nach Elliott

Phase	Pearson-Symbol	Raumgruppentyp	Strukturtyp
(Ga)	oC8	C m c a	Ga
Ga_5Pd [148]	tI24	I 4/m c m	Ga_5Pd
Ga_7Pd_3 [149]	cI40	I m $\bar{3}$ m	Ge_7Ir_3
GaPd [150]	cP8	P 2 ₁ 3	FeSi
$\text{Ga}_9\text{Pd}_{11}$ [26]	---	---	---
Ga_4Pd_5 [16]	cP2	P m $\bar{3}$ m	CsCl
Ga_3Pd_5 [148]	oP16	P b a m	Ge_3Rh_5
GaPd_2 [151]	oP12	P n m a	Co_2Si
GaPd_3 [150]	---	---	---
(Pd)	cF4	F m $\bar{3}$ m	Cu

Bei einem Studium des palladiumreichen Zustandsgebiets dieses Systems anhand erschmolzener und nachfolgend warmbehandelter Legierungen fanden Schubert und Khalaff [26], dass sich aus $\text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$ vom Co_2Si -Typ, das unterhalb seines Schmelzpunkts (1310°C bei $x=0$) in einem breiten Homogenitätsgebiet aufgeht, beim weiteren Abkühlen abhängig von der Zusammensetzung des Mischkristalls drei verschiedene Phasen ausscheiden können (Abbildung 5.2). Hiervon konnte nur diejenige mit der höchsten Zersetzungstemperatur zweifelsfrei als Ga_2Pd_5 identifiziert und strukturell charakterisiert werden. Neben ihrer Einordnung ins Phasendiagramm wurden die Zusammensetzungen der beiden weiteren Phasen abgeschätzt, für die galliumärmste dieser drei zusätzlich eine Indizierung der Elementarzelle abgeleitet (Tabelle 5.2).

Eine neuere Übersicht über galliumhaltige intermetallische Systeme [152] sowie die kritische Durchsicht der seitdem erschienenen Literatur ergab keine Hinweise auf weiter reichende Kenntnisse.

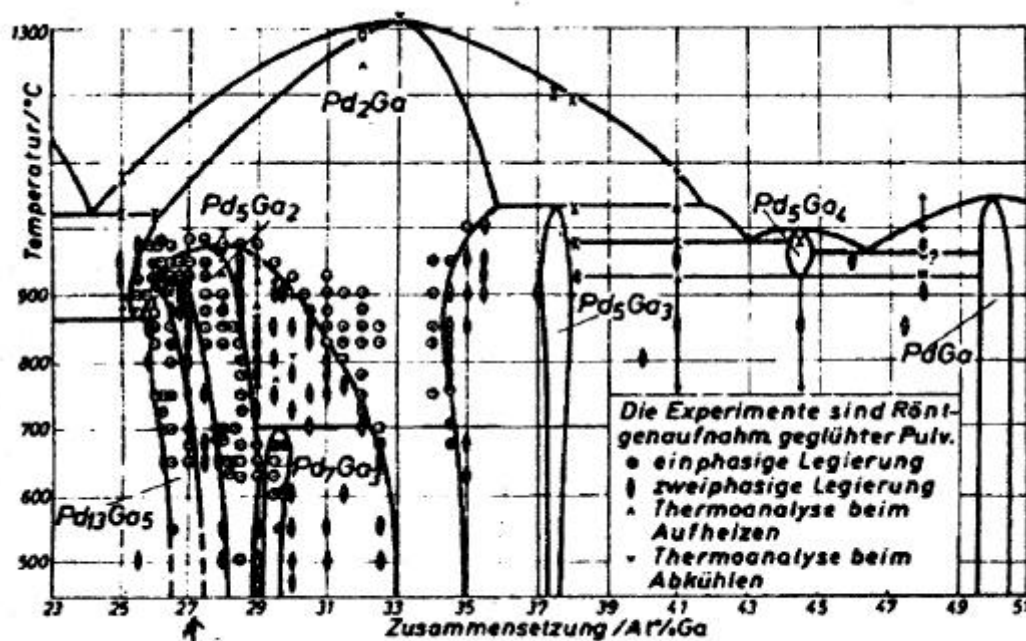


Abbildung 5.2: Pd-reicher Teil des Systems Ga-Pd nach Schubert und Khalaff

Tabelle 5.2: Angaben zu den von Schubert und Khalaff neu identifizierten Phasen [26]

Phase	Pearson-Symbol	Strukturtyp	a [pm]	b [pm]	c [pm]
Pd_7Ga_3	---	---	---	---	---
Pd_5Ga_2	oP28	Pd_5Ga_2 (Pnma)	548,5(4)	408,3(8)	1839,6(6)
$\text{Pd}_{13}\text{Ga}_5$	oP36	---	534,3*	405,9	2358,6

*: evtl. Druckfehler und zu ersetzen durch 543,3 oder 544,3 pm (siehe Kapitel 5.3)

Im Zuge einer Neuuntersuchung des Systems Ga-Pd im Zusammensetzungsbereich $0,6 \leq x_{\text{Pd}} \leq 0,8$ wurden mehr als 50 unabhängige Proben bei Temperaturen zwischen 550 und 800 °C nach der Iod-Methode hergestellt und röntgenographisch untersucht. An ausgewählten Präparaten wurden DSC-Messungen und/oder Temperexperimente durchgeführt. Die hieraus gewonnen Erkenntnisse werden im Folgenden im Detail dargestellt.

Die schon röntgenographisch detektierbare Mehrphasigkeit nahezu aller bei den Nominalzusammensetzungen $0,68 \leq x_{\text{Pd}} \leq 0,74$ hergestellten Proben deutet darauf hin, dass es sich bei den drei sich aus dem $\text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$ -Mischkristall (s. u.) ausscheidenden Substanzen um zusammensetzungspräzise Verbindungen handelt. Ebenso lässt die Analyse der Gitterparameter in Koexistenz mit ihrer jeweils palladiumreicheren und -ärmeren im Zustandsdiagramm benachbarten Phase innerhalb der zweifachen Standardabweichung [45] für keine der drei Tieftemperaturphasen Unterschiede erkennen, die auf ein merkliches Homogenitätsgebiet hindeuten würden. Die Prüfung auf etwaige Unter- oder Gemischtbesetzungen einzelner Atomlagen durch Freigabe der Besetzungsfaktoren bei Rietveld-Anpassungen führte bei keiner der durchgeführten Strukturrechnungen zu signifikanten Abweichungen von den Idealwerten.

Ga₃Pd₇ hat eine bedeutend höhere Temperaturgrenze der Stabilität als zuvor angegeben (Abbildung 5.2). Die Phase ist bei 800 °C herstellbar, zeigt bei DSC-Messungen bei 881 °C einen endothermen Effekt und zersetzt sich bei dieser Temperatur peritektoid in Ga_2Pd_5 und $\text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$.

Ga₂Pd₅ wandelt sich nicht nur im Einklang mit den früheren Arbeiten [26] bei 923 °C kongruent in $\text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$ ($x = 0,14$) um, sondern es zerfällt auch unterhalb etwa 610 °C eutektoid in die beiden Verbindungen Ga_3Pd_7 und $\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$, die beim Versuch einer Synthese von Ga_2Pd_5 unterhalb seiner Stabilitätsgrenze ausschließlich gebildet werden. Die eutektoiden Reaktion verläuft bei der relativ niedrigen Temperatur nur langsam und ist in DSC-Experimenten beispielsweise nicht beobachtbar. Dreitägige Warmbehandlung einer bei 800 °C hergestellten homogenen Probe von Ga_2Pd_5 bei 600 °C führt noch nicht zu einem Gleichgewichtszustand: auf einer Guinier-Aufnahme dieser Probe sind neben den Reflexen der beiden sich neu bildenden Phasen auch noch solche der Ausgangssubstanz zu erkennen (15 der 38 Reflexe mit $2\theta \leq 50^\circ$).

Schuberts und Khalaffs Einordnung von **Ga₅Pd₁₃** in das Phasendiagramm kann bestätigt werden. Die thermoanalytische Untersuchung ergibt beim ersten Aufheizen einen endothermen Effekt bei 897 °C, der den peritektoiden Zerfall der Verbindung in eine palladiumreichere Phase vom Co_2Si -Typ und Ga_2Pd_5 anzeigt. Letzteres wandelt sich größtenteils bei 923 °C

kongruent in $\text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$ um, anstatt - wie nach dem Phasendiagramm zu erwarten - kontinuierlich mit steigender Temperatur im Mischkristall aufzugehen.

Mehrmalige Zersetzung und Bildung der Phasen beeinflusst die Ergebnisse der thermodynamischen Messungen, was durch Gefügeänderungen bedingt sein könnte. Am Beispiel von $\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$ zeigt sich, dass die Temperaturdifferenz zwischen seiner peritektoiden Zersetzung und dem Zerfall des hierbei primär gebildeten Ga_2Pd_5 systematisch schwindet (Abbildung 5.3, Tabelle 5.3). Die Verschiebung und Verbreiterung des Peaks für letztere Reaktion ist als sich der Gleichgewichtsthermodynamik annäherndes Verhalten zu interpretieren, d. h. als ein zunehmend stetigeres Aufgehen von Ga_2Pd_5 im palladiumreicheren $\text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$ -Mischkristall mit steigender Temperatur bei der gegebenen Zusammensetzung. Für reines Ga_2Pd_5 wird hingegen in allen Zyklen eine Phasenumwandlungstemperatur von 923(3) °C ermittelt.

Beim Abkühlen wird $\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$ erheblich unterhalb der Zersetzungstemperatur direkt aus dem Mischkristall vom Co_2Si -Typ gebildet (Abbildung 5.4, Tabelle 5.3). Ähnlich starkes Unterkühlen der Rückumwandlung wird auch für die Zersetzungsreaktionen von Ga_3Pd_7 und Ga_2Pd_5 beobachtet.

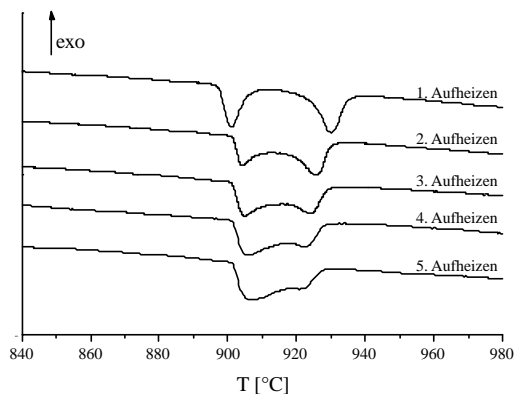


Abbildung 5.3: DSC-Aufheizkurven einer Probe $\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$

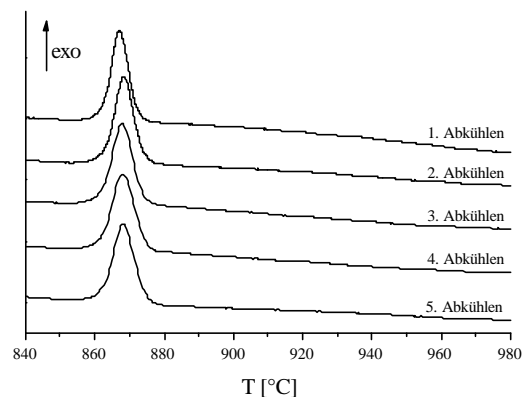


Abbildung 5.4: DSC-Abkühlkurven einer Probe $\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$

Tabelle 5.3: Umwandlungstemperaturen und -enthalpien für eine Probe $\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$ (siehe Text), für Ga_nPd_m gilt: $\Delta H^* = \Delta H / (n+m)$ - gerundet auf 0,05 kJ mol⁻¹

Zyklus	$T_{\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}}$ [°C]	$T_{\text{Ga}_2\text{Pd}_5}$ [°C]	$\Delta H^*_{\text{Gesamt}}$ [kJ mol ⁻¹]	$T_{\text{Abkühlen}}$ [°C]	$\Delta H^*_{\text{Abkühlen}}$ [kJ mol ⁻¹]
1	897,2	923,5	1,00	872,3	-0,70
2	901,4	919,0	0,65	874,0	-0,70
3	901,2	918,2	0,70	874,6	-0,75
4	900,6	917,7	0,70	875,5	-0,75
5	900,7	917,3	0,70	875,0	-0,70

Im Vergleich zu den Umwandlungsenthalpien in fester Phase liegen die Werte für die Schmelzenthalpien der untersuchten Proben mindestens eine Größenordnung höher (z. B. $\Delta H^* = 13,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $x_{\text{Pd}} = 0,72$ bei einem Schmelzbereich von 1020-1150 °C).

Im Gegensatz zu den sich bei niedrigeren Temperaturen aus ihm ausscheidenden Verbindungen weist das im Co_2Si -Typ kristallisierende $\text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$ sowohl bei 600 °C als auch insbesondere bei Temperaturen um 1000 °C ein breites Homogenitätsgebiet auf. Auf der galliumreichen Seite ist es bei 1030 °C bis $x = -0,05$ stabil, während sein maximaler Palladiumgehalt mit $x = 0,24$ bei etwa 900 °C den der bei niedrigeren Temperaturen palladiumreichsten Phase $\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$ sogar noch übertrifft [26].

Einer ausführlicheren Analyse und Diskussion dieses bei intermetallischen Phasen häufig auftretenden Stukturtyps, seiner Untergruppen und seiner Verbreitung in messingähnlichen Systemen im Vergleich zu alternativen Kristallstrukturen widmen sich Teile von Kapitel 9 dieser Arbeit. Insbesondere wird in 9.3 der kristallchemische Bezug von $\text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$ zur Struktur einer fcc- $\text{Ga}_x\text{Pd}_{1-x}$ -Randlösungsphase herausgearbeitet.

An der palladiumreichen Existenzgrenze hat die Phase vom Co_2Si -Typ bei 980 °C die Zusammensetzung $\text{Ga}_{0,82}\text{Pd}_{2,18}$ (Kapitel 9.3). Die in der Literatur berichteten Werte für die eutektoidale Bildung von $\text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$ bei 870°C [26] und die eutektische Zusammensetzung zwischen ihr und der Randlösungsphase [148] sind mit den erzielten Ergebnissen im Einklang.

Einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten invarianten Punkte des Phasendiagramms gibt Tabelle 5.4, eine Neufassung des Phasendiagramms Ga-Pd im palladiumreichen Teil zeigt Abbildung 5.5.

Tabelle 5.4: Untersuchte invariante Punkte; Temperaturen sind den Aufheizkurven (DSC) entnommen, für die eutektoidale Bildung von Ga_2Pd_5 aus Temperexperimenten

Reaktion			T [°C]	$\Delta H^{*a)} [\text{kJ mol}^{-1}]$	Reaktionstyp
Ga_3Pd_7	\leftrightarrow	$\text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x} + \text{Ga}_2\text{Pd}_5$	881	0,5	peritektoid
$\text{Ga}_3\text{Pd}_7 + \text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$	\leftrightarrow	Ga_2Pd_5	~ 610	- - -	eutektoid
Ga_2Pd_5	\leftrightarrow	$\text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$	923	1,1	kongruent
$\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$	\leftrightarrow	$\text{Ga}_2\text{Pd}_5 + \text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$	901	0,4	peritektoid

a) für Ga_nPd_m gilt: $\Delta H^* = \Delta H / (n+m)$

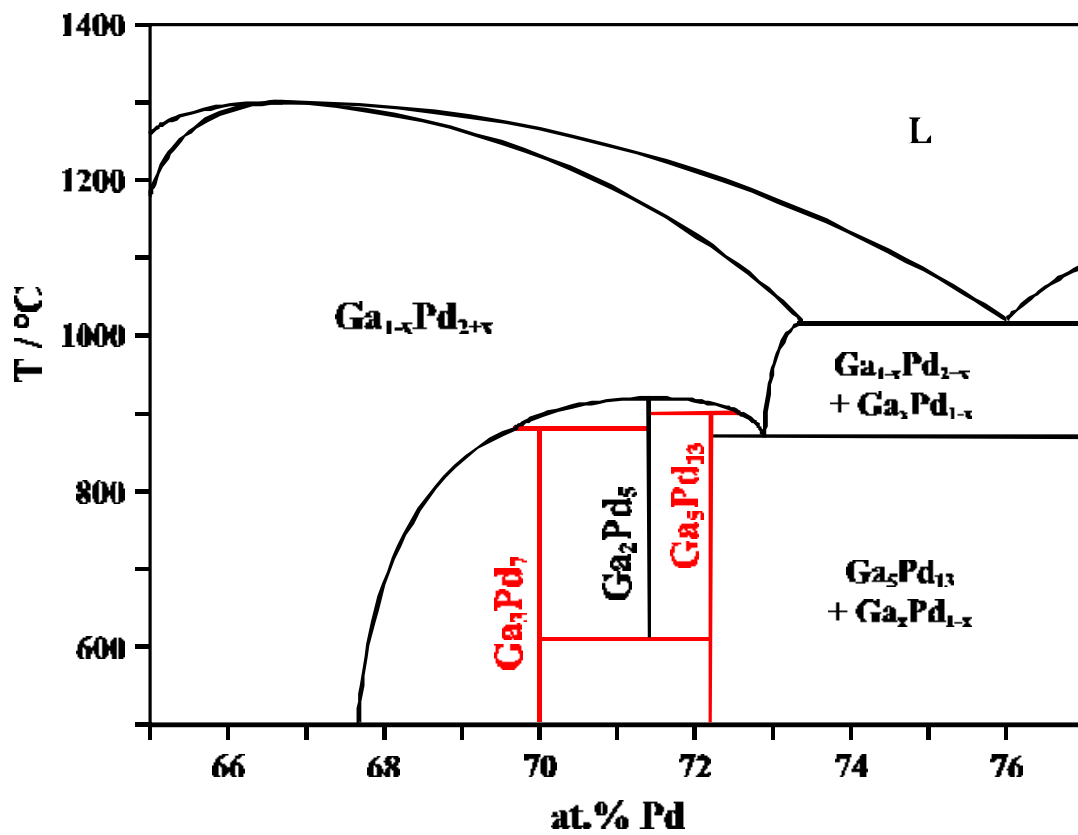


Abbildung 5.5: Neufassung des palladiumreichen Teils des Phasendiagramms Ga-Pd

5.2 Die monokline Kristallstruktur von Ga₃Pd₇ [78]

Einleitung

Obwohl im Rahmen einer umfangreichen Untersuchung der palladiumreichen Phasen des Systems Ga-Pd von der Analyse mehrerer röntgenographisch reiner Proben von Ga₃Pd₇ berichtet worden ist, wurden keinerlei Angaben zu dessen Kristallstruktur gemacht [26]. Grund hierfür ist offensichtlich, dass infolge der nur langsam verlaufenden peritektoiden Bildung dieser Phase bei der Herstellung durch Schmelzreaktionen mit nachfolgender Temperung nur schlecht kristallisierte Präparate erhalten wurden.

Nach der Iod-Methode direkt in seinem Existenzbereich hergestelltes mikrokristallines Ga₃Pd₇ zeigt bei Röntgenbeugungsaufnahmen scharfe Reflexprofile, die eine voraussetzungsfreie Lösung der Kristallstruktur aus Pulverdaten ermöglichten.

Strukturbestimmung

Das Beugungsbild von Ga₃Pd₇ ist vergleichsweise reflexarm. Auf Guinier-Aufnahmen konnten 14 Reflexe mit $2\theta < 45^\circ$ (Cu K α_1) erkannt werden (Ga₂Pd₅: 20, AlPd₃: 27, AlPd₅: 18 im gleichen Winkelbereich). Die Intensitätsmodulation mit den beiden stärksten Reflexen um $2\theta = 40^\circ$ und zwei weiteren starken Reflexen bei etwa 44,5 bzw. 46,5 $^\circ$ ist der der anderen Pd-reichen Phasen in den Systemen Ga-Pd und Al-Pd sehr ähnlich (siehe Anhang).

Die Indizierung des Reflexmusters gelang mit dem Ansatz, dass Ga₃Pd₇ wie die im Zustandsdiagramm benachbarten Phasen GaPd₂ und Ga₂Pd₅ eine Kristallstruktur mit zwei kurzen Gitterparametern von ca. 5,4 bzw. 4,0 Å ausbildet, durch Ausprobieren; rechnergestützte Versuche mit Routinesoftware [48-50] waren zuvor erfolglos geblieben. Das mittlere Atomvolumen in der monoklinen Elementarzelle liegt bei Annahme der Summenformel Ga₃Pd₇ und einem Zelleninhalt von zwei Formeleinheiten bei 14,48 Å³ / Atom (GaPd₂: 14,40; Ga₂Pd₅: 14,47 Å³ pro Atom).

Die Indizierungen aller 21 beobachteten Reflexe mit $2\theta \leq 60^\circ$ sind kompatibel mit der Raumgruppe C 2/m, wobei Metrik und Summenformel darauf schließen ließen, dass je eine zweizählige Lage von einem Ga- bzw. Pd-Atom besetzt ist (2*a* und 2*c* oder 2*b* und 2*d*), während die übrigen Atome vierzählige Lagen in 4*i* einnehmen.

Unter diesen Voraussetzungen wurde die Kristallstruktur von Ga₃Pd₇ aus den integralen Intensitäten eines Röntgenpulverdiffraktogramms, das Co₂Si-Typ-Ga_{0,96(2)}Pd_{2,04(2)} als Nebenprodukt zeigt, vollständig mit direkten Methoden gelöst und über eine Rietveld-Profilanpassung verfeinert (Abbildung 5.6, Tabelle 5.5). Die berechneten Werte für die individuellen isotropen Auslenkungsparameter der Atome deuten ebenso wenig wie die zwischenzeitliche Freigabe der Besetzungsfaktoren aller Atomlagen auf Unter- oder Gemischtbesetzungen einzelner Positionen hin. Details zur Strukturbestimmung enthält Tabelle 5.6, eine Abbildung von gemessenem und berechnetem Diffraktogramm samt Reflexliste findet sich im Anhang (Abbildung 11.3, Tabelle 11.3); interatomare Abstände sind in Tabelle 5.7 aufgelistet.

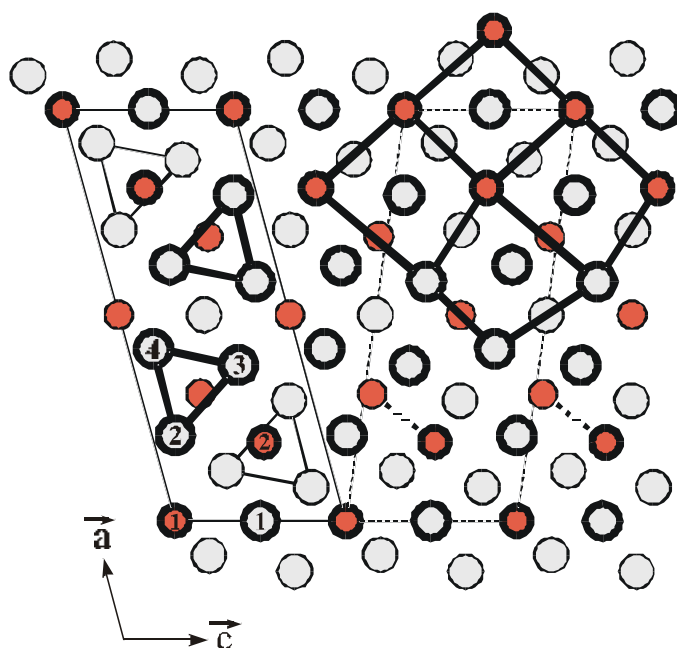


Abbildung 5.6: Kristallstruktur von Ga₃Pd₇ in Projektion auf (010); Ga-Atome sind rot dargestellt, dick umrandete Atome liegen in $y = 0$, dünn umrandete in $y = 1/2$; gestrichelt eingezeichnet: Zellkanten der alternativen Aufstellung in $I2/m$

Tabelle 5.5: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter der Atome für Ga₃Pd₇

Atom	Lage ^{a)}	x	y	z	B _{iso} [10 ⁴ pm ²]
Ga1	2a	0	0	0	0,98(10)
Ga2	4i	0,1907(2)	0	0,6569(5)	0,31(6)
Pd1	2c	0	0	1/2	0,34(6)
Pd2	4i	0,20638(14)	0	0,1403(4)	0,75(4)
Pd3	4i	0,37601(12)	0	0,6196(3)	0,98(5)
Pd4	4i	0,41632(13)	0	0,1460(3)	0,50(4)

^{a)} Wyckoff-Notation

Tabelle 5.6: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von Ga₃Pd₇

<i>Verfeinerung der Strukturdaten</i>	
Summenformel	Ga ₃ Pd ₇
Strukturtyp	neuartig
Raumgruppentyp (Nr.)	C 2/m (12)
Z	2
a [pm]	1359,46(2)
b [pm]	405,510(5)
c [pm]	544,339(6)
β [°]	105,2219(7)
V [10 ⁶ pm ³]	289,553
molare Masse pro Formeleinheit [g mol ⁻¹]	953,96
ρ _{rö} [g cm ⁻³]	10,94
Gewichtsanteil an der Probe (röntgenographisch)	> 71%
R _B	0,032
<i>Messparameter</i>	
Diffraktometertyp	Philips X'Pert-MPD
Röntgenstrahlung	Cu Kα
Messbereich [°]	5,0075-99,9925
Schrittweite in 2θ [°]	0,015
Messmodus	kontinuierlich
Messzeit pro Intervall [s]	40
Temperatur	Raumtemperatur
<i>Strukturlösung und Rietveld-Anpassung</i>	
Programm zur Datenaufbereitung	DIFFRAKT
Programm zur Strukturlösung	EXPO
Rietveld-Programm	X'Pert Plus
Art der Verfeinerung	Profilanpassung
Untergrundanpassung	Polynom 5. Grades
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Anzahl der Reflexe für Ga ₃ Pd ₇	179
verfeinerte Parameter insgesamt	36
davon Orts- und Auslenkungsparameter für Ga ₃ Pd ₇	14
R _P	0,056
wR _P	0,082
statistisch erwarteter wR _P	0,028
χ ²	8,5
<i>zusätzliche Phase</i>	
Summenformel (Strukturtyp)	Ga _{0,96(2)} Pd _{2,04(2)} (Co ₂ Si-Typ)
a [pm]	546,795(13)
b [pm]	406,250(12)
c [pm]	779,50(2)
Anzahl der Reflexe	105
verfeinerte Parameter	5
R _B	0,033

Tabelle 5.7: Interatomare Abstände kleiner 400 pm für Ga₃Pd₇ in pm

Ga1	- Pd4	255,2(1)	4x			- Pd4	284,6(3)	1x	
	- Pd2	270,7(2)	2x			- Ga2	287,5(4)	1x	
	- Pd1	272,169(3)	2x			- Pd2	296,7(2)	2x	
	- Pd3	306,7(1)	4x			- Pd3	299,4(2)	1x	
	- Ga2	357,1(3)	2x			- Pd1	382,0(2)	1x	
	- Ga2	382,6(3)	2x			- Pd1	385,8(2)	1x	
Ga2	- Pd1	250,8(3)	1x			Pd3	- Ga2	254,6(2)	2x
	- Pd2	254,5(2)	2x				- Ga2	257,9(3)	1x
	- Pd3	254,6(2)	2x				- Pd4	277,2(2)	1x
	- Pd3	257,9(3)	1x				- Pd4	277,3(3)	1x
	- Pd2	258,4(4)	1x				- Pd4	277,6(2)	1x
	- Pd4	286,4(3)	2x				- Pd2	280,0(2)	2x
	- Pd2	287,5(4)	1x				- Pd1	282,0(1)	2x
	- Ga2	322,7(4)	2x				- Pd2	299,4(2)	1x
	- Pd4	349,4(3)	1x				- Ga1	306,7(1)	2x
	- Ga1	357,1(3)	1x				- Pd3	389,9(2)	2x
	- Ga1	382,6(3)	1x				- Pd3	392,0(3)	1x
	Pd1	- Ga2	250,8(3)	2x				Pd4	- Ga1
- Ga1		272,169(3)	2x			- Pd3	277,2(2)		1x
- Pd3		282,0(1)	4x			- Pd3	277,3(3)		1x
- Pd4		282,2(1)	4x			- Pd3	277,6(2)		1x
- Pd2		382,0(2)	2x			- Pd2	282,1(2)		2x
- Pd2		385,8(2)	2x			- Pd1	282,2(1)		2x
Pd2	- Ga2	254,5(2)	2x			- Pd2	284,6(3)		1x
	- Ga2	258,4(4)	1x			- Ga2	286,4(3)		2x
	- Ga1	270,7(2)	1x			- Pd4	309,9(3)		1x
	- Pd3	280,0(2)	2x			- Ga2	349,4(3)		1x
	- Pd4	282,1(2)	2x			- Pd4	392,7(2)		1x

Diskussion

Ga₃Pd₇ kristallisiert monoklin in einem eigenen Strukturtyp, der sich als eine vom Cu-Typ ableitbare, niedersymmetrische Ordnungsvariante auffassen lässt. Abbildung 5.6 zeigt die Struktur als Projektion längs auf die *ac*-Ebene. Die sechs kristallographisch verschiedenen Atome bilden ebene Netze in den Höhen $y = 0$ und $1/2$. Die Kanten der Elementarzelle, die fünf kubisch-flächenzentrierte (fcc)-Pseudozellen beinhaltet, sind links für die konventionelle basiszentrierte und rechts für die innenzentrierte Aufstellung ($I = 2/m$, $a = 544,34$ pm, $b = 405,51$ pm, $c = 1325,08$ pm, $\beta = 98,13^\circ$) eingezeichnet. Auf die topologische Ähnlichkeit zur Struktur von fcc-Pd machen die hervorgehobenen Verbindungslinien im rechten oberen Teil der Abbildung aufmerksam. Demnach entspricht $a_{\text{Pd}} \sim a/\sqrt{2} \sim b$.

Die Kristallstruktur von Ga₃Pd₇ lässt sich in gleicher Weise wie die der anderen palladiumreichen Phasen der Systeme Ga-Pd und Al-Pd anschaulich über die Koordination der Atome der Minderheitskomponente rationalisieren.

Merkmal der Struktur sind parallel zur kristallographischen *b*-Achse sich erstreckende Zick-Zack-Ketten, die von den Ga₂-Atomen ausgebildet werden ($d_{\text{Ga2-Ga2}} = 322,7(4) \text{ pm}$) und die in den Abbildungen 5.6 und 5.7 durch gestrichelte Linien markiert sind.

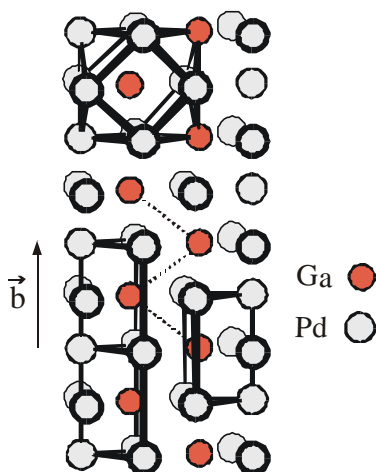


Abbildung 5.7: Zick-Zack-Ketten bzw. Ga-zentrierte Pd₆-Prismen als Struktur motive in Ga₃Pd₇

Wesentlich kürzer sind die zehn heteroatomaren Kontakte zwischen Ga₂ und Pd-Atomen, wobei der mittlere Abstand mit 264,6 pm deutlich geringer ist als die Summe der Metallradien. Diese zehn Pd-Atome koordinieren Ga₂ in Form eines trigonalen Prismas, dessen Rechteckflächen vierfach von Pd überkappt sind. Bei Blick auf die Struktur längs *b* ergeben sich damit Paare sich gegenüberstehender Ga-zentrierter Prismen, die jeweils über ihre Dreiecksflächen zu Strängen kondensiert und um $1/2 b$ gegeneinander verschoben sind. Insgesamt ist Ga₂ verzerrt kuboktaederisch koordiniert (Abbildung 5.7, oberer Teil).

Wird der Blick derart auf die paarweise auftretenden Prismen gelenkt, ergibt sich eine [(GaPd_{6/2})₂]-Einheit als charakteristisches Strukturmotiv, während der Rest der Struktur, der die Atome auf den zweizähligen Lagen umfasst, die Zusammensetzung [GaPd] hat. Entsprechend der Summenformel sind diese beiden Einheiten im Verhältnis 1 : 1 am Aufbau der Kristallstruktur beteiligt (Ga₂Pd₆ + GaPd = Ga₃Pd₇). Ga₁ ist primär nur von Pd-Atomen umgeben. Zu acht Pd-Atomen bestehen enge Kontakte (Abstände 255,2(1) bis 272,169(3) pm). Die vier zur verzerrt kuboktaedrischen Koordination ergänzenden Pd₃ sind mit 306,7(1) pm bereits deutlich weiter entfernt.

Mit Ausnahme von Pd₁ (KZ12) sind alle Pd-Atome primär von 13 Nachbarn umgeben. Die Erweiterung der Koordinationssphäre gegenüber der kubischen Randlösungsphase erfolgt für Pd₂ und Pd₃ durch Ausbildung enger Kontakte entlang der längsten Seite der Prismen Grundfläche - bei unverzerrt kuboktaedrischer Umgebung aller Atome wäre diese Distanz $\sqrt{2}$ -fach so groß wie der kürzeste Abstand. Ähnliches gilt für den die Koordinationssphäre erweiternden 13. Abstand bei Pd₄ ($d_{\text{Pd4-Pd4}} = 309,9(3) \text{ pm}$).

5.3 Ga₅Pd₁₃ - Bestimmung der Kristallstruktur einer fcc-Ordnungsvariante mit einem monoklinen Winkel von 90,28 ° aus Röntgenpulverdaten [77]

Einleitung und Strukturlösung

Ga₅Pd₁₃, die galliumärmste intermetallische Phase dieses Systems (peritektische Zersetzung bei 901 °C), kristallisiert nach Literaturangaben orthorhombisch mit den Gitterparametern $a = 534,3$ pm, $b = 405,9$ pm, $c = 2358,6$ pm und zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle ([26], vgl. 5.1). Es liegt dabei nahe, dass es sich bei dem für den a -Gitterparameter angegebenen Zahlenwert um einen Druckfehler handelt (wahrscheinlich $a = 543,3$ oder $544,3$ pm, s. u.). Ein Strukturvorschlag war nicht abgeleitet worden.

Tatsächlich lassen sich alle auf Guinier-Aufnahmen beobachteten Reflexe dieser Verbindung grob nach diesem Vorschlag indizieren, wobei eine Gitterparameterverfeinerung folgende Werte ergibt: $a = 543,3(3)$ pm (siehe obige Anmerkung), $b = 405,8(2)$ pm, $c = 2364,2(14)$ pm. Bei genauerer Betrachtung wird jedoch deutlich, dass einige Reflexe auffällig breit erscheinen und an einigen Stellen zwei dicht benachbarte Einzelreflexe auftreten, an denen sich nach dem orthorhombischen Modell nur ein einzelner Bragg-Ort errechnet.

Eine unabhängige Indizierung der 42 beobachteten Reflexe von Ga₅Pd₁₃ mit $2\theta < 60^\circ$ (Cu K α_1) mit Hilfe von Standardsoftware [48-50] gelang nicht. Da das orthorhombische Modell die für die Pd-reichen Phasen dieses binären Systems typischen beiden kurzen kristallographischen Achsen beinhaltet und auch dem erwarteten mittleren Atomvolumen entspricht ($14,48 \times 10^6$ pm³ bei $Z=2$; zum Vergleich Ga₂Pd₅: $14,47$ und Ga_{16,5}Pd_{83,5}: $14,55 \times 10^6$ pm³ [142]), wurde die Elementarzelle empirisch auf dieser Basis durch Einführung einer monoklinen „Deformation“ (s. u.) bestimmt. Bei Verwendung der b -Achse als ausgezeichnete Richtung und einem monoklinen Winkel von $90,28^\circ$ kann das Röntgen-beugungsbild der Verbindung vollständig und hinreichend präzise indiziert werden. Tabelle 5.8 gibt drei Beispiele für Reflexdoppel, die durch die monokline Deformation entstehen.

Tabelle 5.8: Berechnete und beobachtete Reflexlagen im orthorhombischen und monoklinen Modell (Indizierung der Reflexe in I 2/m - s. u.)

orthorhombisch $2\theta_{\text{calc.}}$	Reflex	monoklin		
		Reflex	$2\theta_{\text{obs.}} [^\circ]$	$2\theta_{\text{calc.}} [^\circ]$
24,943	1 0 5	1 0 -5	24,84	24,847
		1 0 5	24,97	24,968
36,367	2 0 4	2 0 -4	36,25	36,232
		2 0 4	36,38	36,370
41,578	2 1 3	2 1 -3	41,51	41,500
		2 1 3	41,59	41,593

Da alle beobachteten systematischen Reflexauslöschungen verträglich mit der Raumgruppe $I 2/m$ sind, wurde die Struktur von Ga₅Pd₁₃ unter Vorgabe dieser Symmetrie aus den integralen Intensitäten eines Röntgenpulverdiffraktogramms gelöst. Die Lageparameter der Pd-Atome wurden mittels direkter Methoden bzw. aus nachfolgender Differenz-Fourier-Synthese erhalten. Die Besetzung einer zweizähligen Lage durch Ga1 wurde aus der Zusammensetzung geschlossen, die Positionen von Ga2 und Ga3 aus der geometrischen Analyse der Pd-Teilstruktur abgeleitet. Das erhaltene Strukturmodell ließ sich ohne Auffälligkeiten über eine Rietveld-Profilanpassung (Tabelle 5.9, Abbildung 11.4, Tabelle 11.4) verfeinern, Abbildung 5.8 zeigt eine Projektion der Struktur entlang der ausgezeichneten Achse.

Bei der Kristallstruktur von Ga₅Pd₁₃ handelt es sich nicht um eine leicht monoklin verzerrte

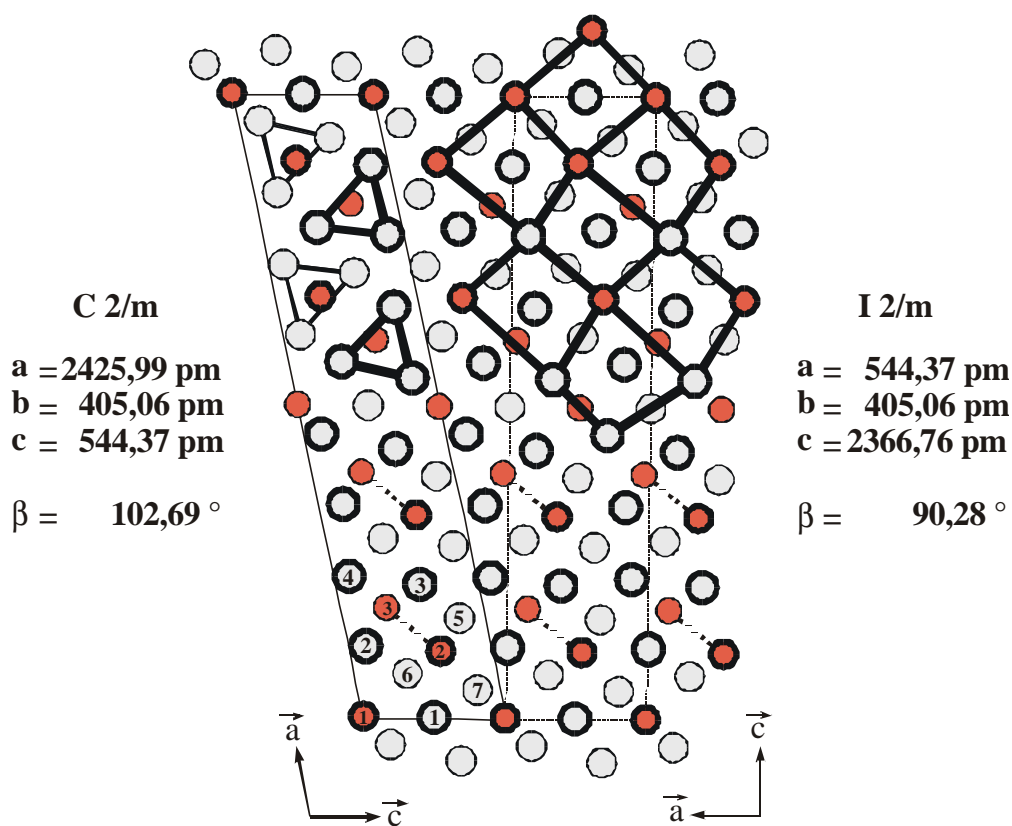


Abbildung 5.8: Kristallstruktur von Ga₅Pd₁₃ in Projektion auf (010), Ga-Atome sind in rot dargestellt, dick umrandete Atome in $y = 0$, andere in $y = 1/2$

Variante einer orthorhombischen Struktur ähnlicher Gitterparameter und Topologie. Sie ist prinzipiell monoklin, der Betrag von β bei innenzentrierter Aufstellung nur zufällig nahe 90° , wie durch einfache Symmetriebetrachtungen ersichtlich ist und durch eine rechnergestützte Analyse (Programm PLATON [153]) bestätigt wird.

Im Folgenden wird die Struktur daher in der Standardaufstellung des Raumgruppentyps (C 2/m, siehe Zellkanten im linken Teil von Abbildung 5.8) beschrieben.

Tabelle 5.9: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von Ga₅Pd₁₃

<i>Verfeinerung der Strukturdaten</i>	
Summenformel	Ga ₅ Pd ₁₃
Strukturtyp	neuartig
Raumgruppentyp (Nr.)	C 2/m (12)
Z	2
a [pm]	2425,99(5)
b [pm]	405,060(7)
c [pm]	544,373(11)
β [°]	102,690(12)
V [10 ⁶ pm ³]	521,87
molare Masse pro Formeleinheit [g mol ⁻¹]	1731,8
ρ _{rö} [g cm ⁻³]	11,02
Gewichtsanteil an der Probe (röntgenographisch)	> 97%
R _B	0,044
<i>Messparameter</i>	
Diffraktometertyp	Philips X'Pert-MPD
Röntgenstrahlung	Cu Kα
Messbereich [°]	5,01-99,99
Schrittweite in 2θ [°]	0,02
Messmodus	kontinuierlich
Messzeit pro Intervall [s]	25
Temperatur	Raumtemperatur
<i>Strukturlösung und Rietveld-Anpassung</i>	
Programm zur Datenaufbereitung	DIFFRAKT
Programm zur Strukturlösung	EXPO
Rietveld-Programm	X'Pert Plus
Art der Verfeinerung	Profilanpassung
Untergrundanpassung	Polynom 5. Grades
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Anzahl der Reflexe für Ga ₅ Pd ₁₃	320
verfeinerte Parameter insgesamt	47
davon Orts- und Auslenkungsparameter für Ga ₅ Pd ₁₃	26
R _P	0,069
wR _P	0,094
statistisch erwarteter wR _P	0,052
χ ²	3,3
<i>zusätzliche Phase</i>	
Summenformel (Strukturtyp)	Ga _x Pd _{1-x} (Cu-Typ)
a [pm]	388,18(3)
Anzahl der Reflexe	5
verfeinerte Parameter	3
R _B	0,031

Tabelle 5.10: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter der Atome für Ga₅Pd₁₃

Atom	Lage ^{a)}	x	y	z	B _{iso} [10 ⁴ pm ²]
Ga1	2a	0	0	0	0,8(2)
Ga2	4i	0,1076(3)	0	0,6448(10)	0,7(2)
Ga3	4i	0,3228(3)	0	0,6810(13)	1,3(2)
Pd1	2c	0	0	1/2	0,88(13)
Pd2	4i	0,1123(2)	0	0,1278(7)	0,67(10)
Pd3	4i	0,2134(2)	0	0,5953(8)	1,53(12)
Pd4	4i	0,2249(2)	0	0,1089(8)	1,42(10)
Pd5	4i	0,3399(2)	0	0,1730(8)	1,50(11)
Pd6	4i	0,4309(2)	0	0,6333(7)	0,74(10)
Pd7	4i	0,4541(2)	0	0,1578(6)	0,62(10)

^{a)} Wyckoff-Notation**Tabelle 5.11:** Interatomare Abstände kleiner 400 pm für Ga₅Pd₁₃ in pm

Ga1	- Pd7	254,3(2)	4x	Pd1	- Ga2	255,5(6)	2x
	- Pd2	265,9(3)	2x		- Ga1	272,187(5)	2x
	- Pd1	272,187(5)	2x		- Pd7	282,0(2)	4x
	- Pd6	307,1(2)	4x		- Pd6	282,4(3)	4x
	- Ga2	357,3(6)	2x		- Pd2	373,5(4)	2x
	- Ga2	388,7(5)	2x		- Pd2	387,4(3)	2x
Ga2	- Pd5	248,0(4)	2x	Pd2	- Ga2	260,7(7)	1x
	- Pd1	255,5(6)	1x		- Ga3	263,6(4)	2x
	- Pd6	257,7(4)	2x		- Ga1	265,9(3)	1x
	- Pd2	260,7(7)	1x		- Pd6	273,6(4)	2x
	- Pd3	264,0(7)	1x		- Pd4	275,6(6)	1x
	- Pd2	284,2(7)	1x		- Pd7	282,3(3)	2x
	- Pd7	287,2(5)	2x		- Ga2	284,2(7)	1x
	- Pd4	336,5(6)	1x		- Pd5	299,4(5)	2x
	- Ga3	337,9(8)	2x		- Pd3	312,3(5)	1x
	- Ga1	357,3(6)	1x		- Pd1	373,5(4)	1x
	- Ga1	388,7(5)	1x		- Pd1	387,4(3)	1x
Ga3	- Pd3	256,0(4)	2x	Pd3	- Ga3	256,0(4)	2x
	- Pd3	259,1(7)	1x		- Ga3	259,1(7)	1x
	- Pd5	261,8(8)	1x		- Ga2	264,0(7)	1x
	- Pd2	263,6(4)	2x		- Pd4	272,2(6)	1x
	- Pd6	269,1(8)	1x		- Pd4	274,8(6)	1x
	- Pd4	270,7(6)	2x		- Pd4	280,7(4)	2x
	- Pd5	288,6(8)	1x		- Pd5	284,3(4)	2x
	- Ga2	337,9(8)	2x		- Pd3	302,3(5)	2x
	- Pd4	347,7(7)	1x		- Pd2	312,3(5)	1x
	- Pd7	363,1(7)	1x		- Pd5	388,2(5)	1x
	- Pd4	367,4(9)	1x		- Pd6	399,8(4)	2x

Fortsetzung Tabelle 5.11: Interatomare Abstände kleiner 400 pm für Ga₅Pd₁₃ in pm

Pd4	- Ga3	270,7(6)	2x	Pd6	- Ga2	257,7(4)	2x
	- Pd3	272,2(6)	1x		- Ga3	269,1(8)	1x
	- Pd5	273,6(6)	1x		- Pd2	273,6(4)	2x
	- Pd3	274,8(6)	1x		- Pd7	277,0(5)	1x
	- Pd2	275,6(6)	1x		- Pd7	277,7(5)	1x
	- Pd4	276,2(5)	2x		- Pd7	278,3(5)	1x
	- Pd5	280,5(4)	2x		- Pd1	282,4(3)	2x
	- Pd3	280,7(4)	2x		- Pd5	295,2(5)	1x
	- Ga2	336,5(6)	1x		- Ga1	307,1(2)	2x
	- Ga3	347,7(7)	1x		- Pd6	393,7(5)	1x
	- Ga3	367,4(9)	1x		- Pd3	399,8(4)	2x
Pd5	- Ga2	248,0(4)	2x	Pd7	- Ga1	254,3(2)	2x
	- Ga3	261,8(8)	1x		- Pd6	277,0(5)	1x
	- Pd4	273,6(6)	1x		- Pd6	277,7(5)	1x
	- Pd7	279,3(5)	1x		- Pd6	278,3(5)	1x
	- Pd4	280,5(4)	2x		- Pd5	279,3(5)	1x
	- Pd3	284,3(4)	2x		- Pd1	282,0(2)	2x
	- Ga3	288,6(8)	1x		- Pd2	282,3(3)	2x
	- Pd6	295,2(5)	1x		- Ga2	287,2(5)	2x
	- Pd2	299,4(5)	2x		- Pd7	307,5(6)	1x
	- Pd3	388,2(5)	1x		- Ga3	363,1(7)	1x
					- Pd3	392,6(5)	1x

Diskussion

Gallium und Palladium unterscheiden sich weder in ihrer Größe ($r_{\text{Ga}} = 135$ pm, $r_{\text{Pd}} = 137$ pm [117]) noch in der Elektronegativität nach Pauling (EN = 1,81 bzw. 2,20 [122]) deutlich voneinander, worauf auch die beachtliche Randlöslichkeit von Ga in Pd zurückzuführen ist. Dennoch werden im palladiumreichen Zustandsgebiet dieses Zweistoffsystems keine hochsymmetrischen Kristallstrukturen mit größtmöglicher räumlicher Trennung der Atome der Minderheitskomponente ausgebildet, wie sie etwa in den einfachen Überstrukturen der kubisch- bzw. hexagonal-dichtesten Kugelpackung vom AuCu₃- oder Ni₃Sn-Typ gegeben ist. Statt dessen erfolgt eine für messingähnliche Systeme typische, vergleichsweise komplexe Ausordnung der Atome.

Während mehr als 90 % aller binären intermetallischen Phasen kubisch, hexagonal, rhomboedrisch oder tetragonal kristallisieren [154], bildet Ga₅Pd₁₃ einen eigenen Strukturtyp mit monokliner Symmetrie, der den Kristallstrukturen der anderen palladiumreichen Phasen dieses Systems eng verwandt ist, wie die in Abbildung 5.8 hervorgehobenen Strukturmerkmale andeuten.

Die zehn kristallographisch verschiedenen Atome spannen (infolge der Zentrierung der Elementarzelle identische) planare Netze in den Höhen $y = 0$ und $y = 1/2$ auf. Auf die topologische Ähnlichkeit zur Struktur von Pd machen wiederum die im rechten oberen Teil der Abbildung eingezeichneten Verbindungslinien aufmerksam. Der Charakter der Kristallstruktur als Ordnungsvariante eines fcc-Mischkristalls wird auch bei der in Kapitel 9.4 erfolgenden Beschreibung über nahezu planare 3⁶-Netze von Atomen deutlich, die in der dritten Raumrichtung wie bei der kubisch-dichtesten Kugelpackung in der Abfolge ABC übereinander gestapelt sind; die derart für Ga₅Pd₁₃ formulierte triklone Elementarzelle umfasst das 1,5-fache Volumen der zentrierten monoklinen.

Ga2 und Ga3 sind annähernd identisch wie die entsprechenden Hauptgruppenelementatome in AlPd₃, AlPd₅ und Ga₃Pd₇ primär von 10 Pd in Gestalt eines an den Rechtecksflächen vierfach überkappten trigonalen Prismas koordiniert (Abbildung 5.8 oben links). Zwei Ga-Atome in deutlich größerem Abstand ($d_{\text{Ga-Ga}} = 337,9(8)$ pm) ergänzen die Koordinationssphären dieser Atome formal jeweils zu einem stark verzerrten Kuboktaeder. Allerdings ist für Ga2 der Abstand zu einem elften Pd-Atom ($d_{\text{Ga2-Pd4}} = 336,5(6)$ pm) bereits geringer als der homonukleare entlang der im unteren Teil der Abbildung durch gestrichelte Linien angedeuteten Zick-Zack-Ketten.

Ga1, das wie das Atom gleicher Benennung in Ga₃Pd₇ die Lage 2a besetzt, bildet wie jenes zu acht Pd-Atomen enge Kontakte aus (Abstände 254,3(2) bis 272,187(5) pm). Vier zu einer verzerrt kuboktaedrischen Koordination ergänzende Pd6 sind mit 307,1(2) pm bereits deutlich weiter entfernt.

Die Erweiterung der Koordinationssphäre gegenüber der kubischen Randlösungsphase von 12 auf 13 Atome erfolgt für Pd2 und Pd3 sowie Pd5 und Pd6 gegenseitig durch Ausbildung kurzer Abstände ($d_{\text{Pd2-Pd3}} = 312,3(5)$ pm und $d_{\text{Pd5-Pd6}} = 295,2(5)$ pm) entlang der Stirnseiten der sich gegenüberstehenden Prismen - bei regulär kuboktaedrischer Umgebung aller Atome wäre diese Distanz $\sqrt{2}$ -fach so groß wie der kürzeste Abstand (d. h. ca. 387 pm). Ähnliches gilt für den die Koordinationssphäre erweiternden 13. Abstand bei Pd7 ($d_{\text{Pd7-Pd7}} = 307,5(6)$ pm). Lediglich Pd1 und Pd4 sind bei Berechnung nach der Methode der größten Lücke [144] 12-fach koordiniert. Der kürzeste Pd-Pd-Abstand ($d_{\text{Pd3-Pd4}} = 272,2(6)$ pm) ist nur geringfügig kürzer als in elementarem Pd (275 pm).

Der in Abbildung 5.9 gezeigte Vergleich der Kristallstrukturen von Ga₃Pd₇ und Ga₅Pd₁₃ offenbart ihre enge strukturelle Verwandtschaft und macht den Wert der gewählten Strukturbeschreibung über die Koordinationsverhältnisse der Atome der Minderheitskomponente in Form paarweise auftretender, vierfach von Pd überkappter GaPd₆-

Prismen mit Ga-Ga-Zick-Zack-Ketten einerseits und 8 + 4-fach von Pd umgebenen Ga1-Atomen andererseits deutlich.

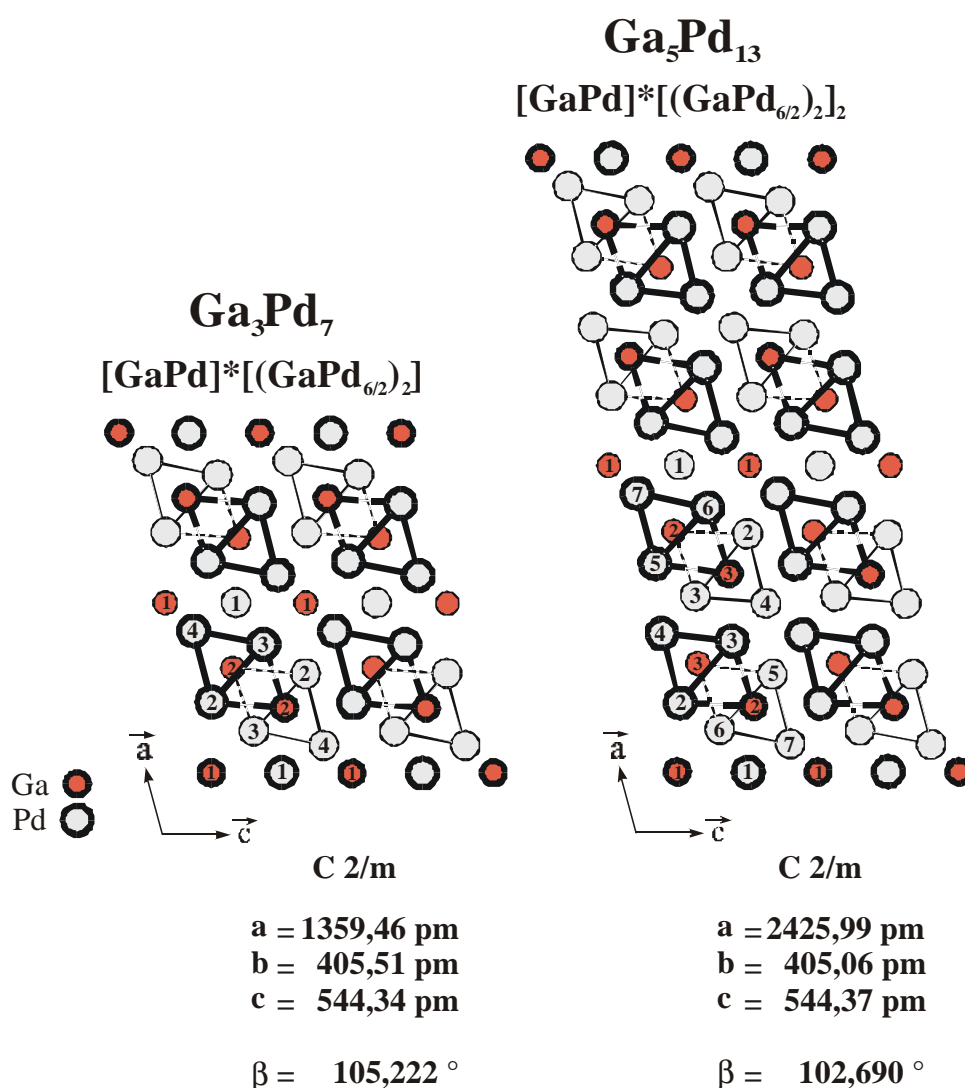


Abbildung 5.9: Bezüge zwischen den Kristallstrukturen von Ga₃Pd₇ und Ga₅Pd₁₃

Bei formaler Betrachtung sind beide Kristallstrukturen aus $[(\text{GaPd}_{6/2})_2]$ -Gruppen und $[\text{GaPd}]$ -Einheiten, die die Atome Pd1 und Ga1 umfassen, aufgebaut. Während in Ga₃Pd₇ diese Strukturblöcke alternierend entlang der kristallographischen *a*-Achse aufeinander folgen, sind sie in Ga₅Pd₁₃ seinem größeren Palladiumgehalt entsprechend im Verhältnis 2:1 enthalten ($2 \times \text{Ga}_2\text{Pd}_6 + \text{GaPd} = \text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$). In ähnlicher Weise kann auch der Bezug zu der Kristallstruktur von Ga₂Pd₅ dargestellt werden (Abbildung 4.11 zeigt das isotype Al₂Pd₅).

Zusammenfassung

Die Phasenbeziehungen im palladiumreichen Zustandsgebiet des Systems Ga-Pd mit $x_{\text{Pd}} > 0,65$ wurden mittels röntgenographischer und thermoanalytischer Untersuchungen von mehr als 50 nach der Iod-Methode hergestellten Proben aufgeklärt.

Aus dem bei 1000 °C über ein breites Homogenitätsgebiet hinweg stabilen $\text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$ vom Co_2Si -Typ (siehe auch Kapitel 9.3) scheiden sich bei tieferen Temperaturen die drei zusammensetzungspräzisen Verbindungen Ga_3Pd_7 , Ga_2Pd_5 und $\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$ aus.

Ga_3Pd_7 (peritektische Zersetzung bei 881 °C) kristallisiert der quantitativen Auswertung eines Röntgenpulverdiffraktogramms zufolge monoklin in einem eigenen Strukturtyp mit sechs kristallographisch unabhängigen Atomen (Raumgruppe C 2/m, Pearson-Symbol mC20).

Ebenfalls aus den integralen Intensitäten eines Röntgenpulverdiffraktogramms gelöst werden konnte die Struktur des in einem neuartigen Strukturtyp kristallisierenden, sich bei 901 °C peritektisch zersetzenden $\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$ (10 kristallographisch verschiedene Atome, C 2/m, mC36).

Ga_2Pd_5 (Pnma, oP28 nach Khalaff und Schubert) zersetzt sich oberhalb 923 °C und zerfällt unterhalb etwa 610 °C eutektisch.

Die Kristallstrukturen aller palladiumreichen Phasen dieses Systems weisen erhebliche strukturelle Gemeinsamkeiten auf und können als Ordnungsvarianten der kubisch-dichtesten Kugelpackung aufgefasst werden. Ihre Gitterparameter (Tabelle 5.12) lassen die metrischen Bezüge zur Struktur des Cu-Typs deutlich werden: $a_{\text{Pd}} \sim a/\sqrt{2} \sim b$.

Tabelle 5.12: Gitterparameter Pd-reicher Phasen im System Ga-Pd (Guinier-Daten)

Phase	Pearson-Symbol	a [pm]	b [pm]	c [pm]	β [°]
Ga_3Pd_5 ^[146]	oP16	542(1)	403(1)	1056(1)	
GaPd_2	oP12	547,4(1)	405,7(1)	778,3(1)	
Ga_3Pd_7 *	mI20	544,4(3)	405,2(2)	1324,8(2)	98,18(1)
Ga_2Pd_5	oP28	543,2(3)	405,6(3)	1839,2(8)	
$\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$ *	mI36	544,2(2)	405,2(1)	2367,1(2)	90,28(1)

* : in I 2/m aufgestellt

6 Das System Beryllium-Palladium

6.1 Phasenbeziehungen

Die Zahl bekannter binärer intermetallischer Phasen, die Beryllium als Minderheitskomponente enthalten, ist gering [12]. In den Systemen mit Übergangsmetallen als Legierungspartner wurden lediglich Be_2Nb_3 [155], Be_2Ta_3 [156] (beide Si_2U_3 -Typ), BeTa_2 (Al_2Cu -Typ [157]) und BeMo_3 (Cr_3Si -Strukturtyp [158]) strukturell charakterisiert. In bislang noch unaufgeklärten Strukturen kristallisieren mehrere palladiumreiche Verbindungen (s. u.) sowie die metastabilen Phasen Be_3Co_7 (t^{**}) und $\text{Be}_7\text{Ni}_{13}$ (o^{**}) [159]. Auffälligkeiten bei der Änderung der Gitterparameter mit der Zusammensetzung im Bereich der übergangsmetallreichen Mischkristalle in den Systemen Be-Ti [160], Be-Nb [161], Be-Cr [162] sowie Be-Fe [164] können als Hinweise darauf interpretiert werden, dass sich hier bei längerer Temperung eine strukturelle Ausdifferenzierung vollzieht.

Assessed Be-Pd Phase Diagram

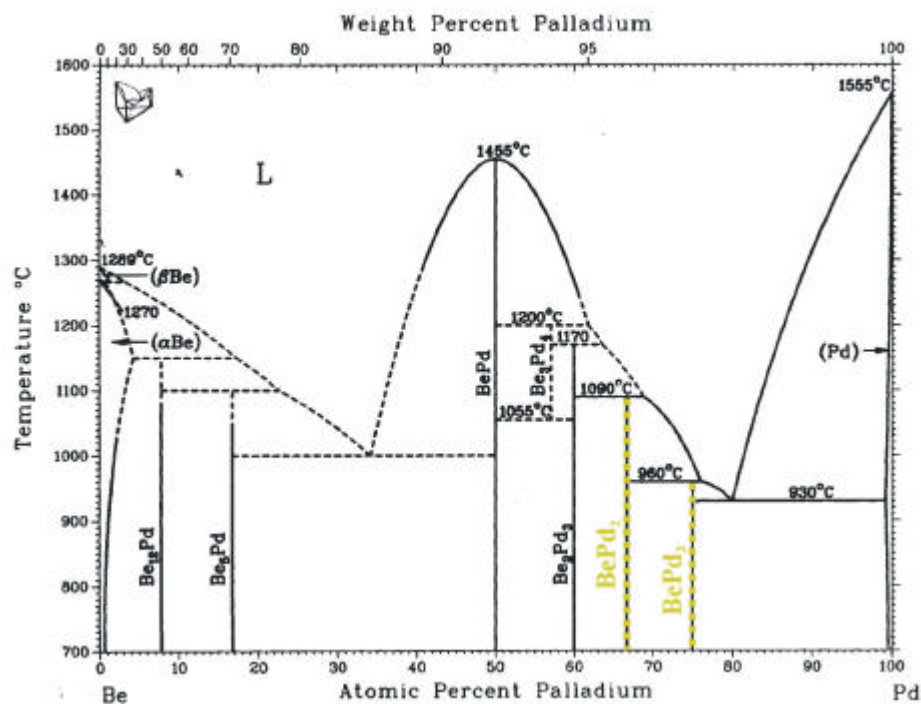


Abbildung 6.1: Phasendiagramm Be-Pd [164]; im Rahmen dieser Arbeit charakterisierte Phasen sind gelb hervorgehoben

Im Phasendiagramm Be-Pd (Abbildung 6.1) sind neben den beiden Randsystemen sieben intermetallische Phasen verzeichnet. Nicht aufgenommen wurde $\text{BePd}_{1,08}$, das sich einem Bericht zufolge bei 1055 °C peritektoid zersetzt [165]. Angaben zur Kristallstruktur existieren nur für die drei palladiumärmsten dieser Verbindungen (Tabelle 6.1). Das Röntgenbeugungsbild von BePd_3 , welches durch Kristallisation aus einem amorphen metallischen Glas gleicher Zusammensetzung erhalten wird, ist orthorhombisch indiziert worden [166].

Tabelle 6.1: Übersicht über die Phasen im binären System Be-Pd [164]

Phase	Pearson-Symbol	Raumgruppentyp	Strukturtyp
(α -Be)	hP2	P $6_3/m m c$	Mg
(β -Be) ^[167]	cI2	I m $\bar{3} m$	W
Be ₁₂ Pd ^[168]	tI26	I 4/m m m	Mn ₁₂ Th
Be ₅ Pd ^[169]	cF24	F $\bar{4} 3 m$ oder F 2 3	AuBe ₅
BePd ^[170]	cP2	P m $\bar{3} m$	CsCl
Be ₃ Pd ₄ ^[165]	---	---	---
Be ₂ Pd ₃ ^[165]	---	---	---
BePd ₂ ^[165]	---	---	---
BePd ₃ ^[165,166]	o**	---	---
(Pd)	cF4	F m $\bar{3} m$	Cu

Neben der gezielten Darstellung von BePd₂ und BePd₃ wurde bei 550 °C ein Präparat mit annähernd äquiatomarer Zusammensetzung (Gesamteinwaage: 79,27 mg, Stoffmengenverhältnis Be : Pd = 1 : 1,05) hergestellt - zum speziellen Umgang mit dem sehr toxischen Metall und der hergestellten Proben wird auf die Anmerkung im Kapitel zur Probenpräparation, Tabelle 2.1 verwiesen. Die von dem Pulver angefertigte Guinier-Aufnahme zeigt weder das Reflexmuster von BePd (CsCl-Typ) noch jenes von BePd₂. Statt dessen lassen sich die Reflexe vollständig hexagonal primitiv indizieren ($a = 649,69(11)$ pm, $c = 342,95(5)$ pm, Tabelle 6.2). Das hergestellte Be_{1-x}Pd_{1+x} könnte identisch sein mit BePd_{1,08} [165], auf dessen Existenz DSC-Analysen hatten schließen lassen.

Tabelle 6.2: Reflexe ($2\theta < 60^\circ$, Cu K α_1) der vorläufig hexagonal indizierten Phase Be_{1-x}Pd_{1+x}

h	k	l	$\sin^2\theta_{\text{calc.}} \times 10^5$	$\sin^2\theta_{\text{obs.}} \times 10^5$	$2\theta_{\text{obs.}} [^\circ]$	I _{obs.}
1	0	0	1874	1874	15,738	schwach
0	0	1	5044	---	---	---
1	1	0	5622	5620	27,426	stark
1	0	1	6919	6922	30,508	mittel
2	0	0	7496	7504	31,796	schwach
1	1	1	10667	10669	38,130	sehr stark
2	0	1	12541	12546	41,490	stark
2	1	0	13119	13121	42,475	stark
3	0	0	16867	16862	48,490	stark
2	1	1	18163	18162	50,449	mittel
0	0	2	20178	20176	53,382	stark
3	0	1	21912	---	---	---
1	0	2	22052	---	---	---
2	2	0	22489	---	---	---
3	1	0	24364	24352	59,139	mittel

Ein Vergleich der mittleren Atomvolumina in den Phasen des Systems Be-Pd (Tabelle 6.3) lässt erwarten, dass $\text{Be}_{1-x}\text{Pd}_{1+x}$ 11 Atome in der vorläufig indizierten Elementarzelle enthält. Von einem derartigen Strukturtyp gibt es keine Kenntnis [12].

Tabelle 6.3: Abschätzung des Inhalts der Elementarzelle (EZ) für $\text{Be}_{1-x}\text{Pd}_{1+x}$

Phase	Volumen pro Atom [10^6 pm^3]
Be_5Pd	8,92
BePd	11,13
$\text{Be}_{1-x}\text{Pd}_{1+x}$	10,45 (bei 12 Atomen / EZ)
	11,39 (bei 11 Atomen / EZ)
	12,54 (bei 10 Atomen / EZ)
BePd_2	12,24 *
BePd_3	12,89 **
Pd	14,72
*: Kapitel 6.2 **: Kapitel 6.3	

Thermoanalytisch untersucht wurde lediglich die Probe der Nominalzusammensetzung $\text{BePd}_{3,04}$. Im Einklang mit dem Phasendiagramm wurde für die Probe ein Schmelzbereich zwischen $930,5^\circ\text{C}$ (Temperatur des benachbarten Eutektikums) und $969,3^\circ\text{C}$ detektiert. Eine detailliertere Untersuchung der Phasenbeziehungen, insbesondere im Zusammensetzungsbereich mit $0,5 \leq x_{\text{Pd}} \leq 0,6$ steht noch aus.

Berylliumreiche Legierungen können nach der Iod-Methode infolge der schon bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ($T \leq 550^\circ\text{C}$) bei einem Stoffmengenanteil $x_{\text{Be}} = 0,50$ einsetzenden Nebenreaktionen mit der Ampullenwand nicht hergestellt werden (vgl. Kapitel 3).

6.2 BePd₂ - eine Phase vom MoSi₂-Typ mit großem *c/a*-Verhältnis

Strukturbestimmung

Eine nach der Iod-Methode bei $T = 550\text{ °C}$ hergestellte Probe mit der Nominalzusammensetzung BePd_{2,21} zeigte auf Guinier-Aufnahmen neben dem mit relativ geringer Intensität auftretenden Reflexmuster für BePd₃ (Kapitel 6.3) zehn weitere scharfe Reflexe mit $2\theta < 70^\circ$ einer dementsprechend Pd-ärmeren Phase. Diese konnten vollständig tetragonal mit $a = 275,06(8)\text{ pm}$ und $c = 972,0(2)\text{ pm}$ indiziert werden. Die beobachteten Reflexbedingungen wiesen auf eine Innenzentrierung der Zelle hin. Bei Vorgabe der Zusammensetzung BePd₂ ließ sich ein Elementarzelleninhalt von zwei Formeleinheiten abschätzen.

Ein Vergleich mit Literaturdaten legte nahe, dass BePd₂ wie eine Vielzahl binärer intermetallischer Phasen [12] im MoSi₂-Strukturtyp (Raumgruppe I4/mmm, Pearson-Symbol tI6) kristallisiert. Diese Annahme wurde durch den Vergleich der Ergebnisse von Strukturlösungsversuchen aus den integralen Intensitäten eines Röntgenpulverdiffraktogramms unter Vorgabe verschiedener Raumgruppensymmetrien erhärtet.

Die Strukturverfeinerung erfolgte in Form einer Mehrphasen-Rietveld-Anpassung (BePd₃ zu 21 Gewichtsprozent in der Probe enthalten; Abbildung und Tabelle 10.5, Tabelle 6.6), wobei der thermische Auslenkungsparameter des Leichtmetallatoms fixiert wurde. Die Lageparameter der Atome sind in Tabelle 6.4 aufgelistet, interatomare Abstände in Tabelle 6.5.

Tabelle 6.4: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter der Atome für BePd₂

Atom	Lage ^{a)}	x	y	z	B _{iso} [10 ⁴ pm ²]
Be1	2a	0	0	0	0,5 ^{b)}
Pd1	4e	0	0	0,35539(7)	1,12(3)

^{a)} Wyckoff-Notation

^{b)} nicht verfeinert

Tabelle 6.5: Interatomare Abstände kleiner 400 pm für BePd₂ in pm

Be1	-	Pd1	239,88(4)	8x	Pd1	-	Be1	239,88(4)	4x
	-	Be1	274,977(4)	4x		-	Pd1	274,977(4)	4x
	-	Pd1	345,25(7)	2x		-	Pd1	280,97(10)	1x
	-	Be1	388,876(4)	4x		-	Pd1	282,38(7)	4x
						-	Be1	345,25(7)	1x
						-	Pd1	388,876(4)	4x
						-	Pd1	393,14(7)	4x

Tabelle 6.6: Daten zur Kristallstrukturbestimmung für BePd₂

<i>Verfeinerung der Strukturdaten</i>	
Summenformel	BePd ₂
Strukturtyp	MoSi ₂ -Typ
Raumgruppentyp (Nr.)	I 4/m m m (139)
Z	2
a [pm]	274,977(4)
c [pm]	971,48(2)
V [10 ⁶ pm ³]	73,46
molare Masse pro Formeleinheit [g mol ⁻¹]	221,81
$\rho_{\text{rö}}$ [g cm ⁻³]	10,03
Gewichtsanteil an der Probe (röntgenographisch)	79%
R _B	0,048
<i>Messparameter</i>	
Diffraktometertyp	Philips PW 1050/25
Röntgenstrahlung	Cu K α
Messbereich [°]	10,00-100,00
Schrittweite in 2 θ [°]	0,025
Messmodus	schrittweise
Messzeit pro Intervall [s]	20
Temperatur	Raumtemperatur
<i>Strukturlösung und Rietveld-Anpassung</i>	
Programm zur Datenaufbereitung	DIFFRAKT
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-86
Rietveld-Programm	X'Pert Plus
Art der Verfeinerung	Profilanpassung
Untergrundanpassung	Polynom 5. Grades
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Anzahl der Reflexe für BePd ₂	20
verfeinerte Parameter insgesamt	24
davon Orts- und Auslenkungsparameter für BePd ₂	2
R _P	0,078
wR _P	0,100
statistisch erwarteter wR _P	0,039
χ^2	6,6
<i>zusätzliche Phase</i>	
Summenformel (Strukturtyp)	BePd ₃ (BRe ₃ -Typ)
a [pm]	285,039(14)
b [pm]	956,91(5)
c [pm]	756,63(4)
Anzahl der Reflexe	71
verfeinerte Parameter	7
R _B	0,057

Diskussion des MoSi₂-Strukturtyps

Von nahezu einhundert binären Phasen ist berichtet worden, die im MoSi₂-Strukturtyp kristallisieren [12]. Die große Spannweite der Achsverhältnisse der tetragonalen Elementarzelle (zwischen $c/a = 2,01$ für Cd₂Hg und 4,68 für CdTi₂ [12]) deutet an, dass es innerhalb dieses Strukturtyps Untergruppen mit deutlich unterschiedlichem kristallchemischem Charakter gibt, wobei insbesondere zwei Häufungen auszumachen sind [171]: zum einen haben relativ viele Vertreter Achsverhältnisse zwischen 2,4 und 2,5; viele dieser Phasen enthalten ein Lanthanidelement als Minoritäts- und ein Edelmetall als Majoritätskomponente. Die andere Gruppe mit c/a -Verhältnissen von 3,2 bis 3,7 umfasst vor allem Phasen, bei denen ein Element der Ti-Gruppe die B-Position in der AB₂-Struktur einnimmt, während der A-Platz häufig von einem Metall der 1. oder 2. Nebengruppe besetzt ist. Bei allen Vertretern dieser Untergruppe hat das B-Element den größeren Atomradius; auch BePd₂ ($r_{\text{Be}} = 112$ pm, $r_{\text{Pd}} = 137$ pm [117]) ist mit $c/a = 3,53$ hier einzuordnen. Abbildung 6.2 zeigt den Mo₂Si-Typ bei ausgezeichneten Achsverhältnissen.

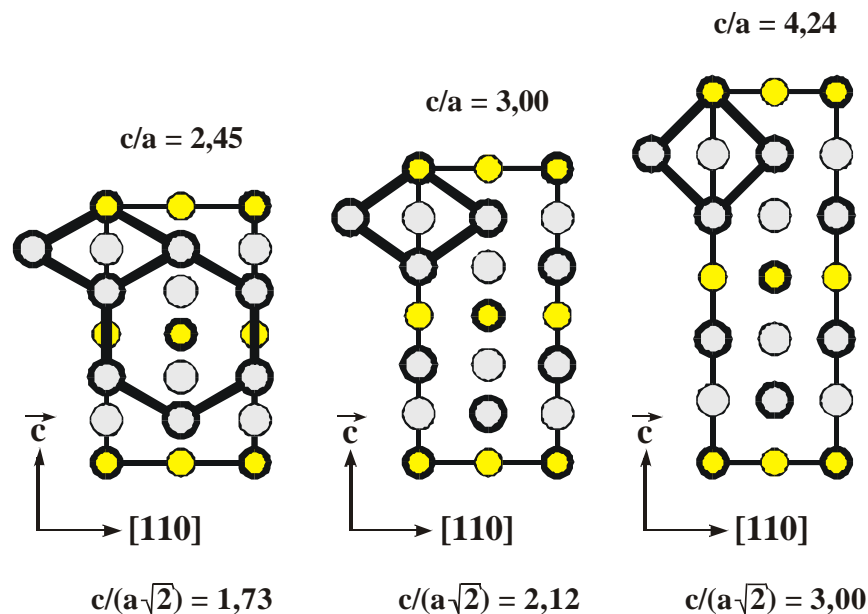


Abbildung 6.2: Der MoSi₂-Typ bei speziellen Achsverhältnissen (nach [172])

Der MoSi₂-Typ kann als Überstruktur der bcc-Atomanordnung bzw. des CsCl-Typs angesehen werden, bei dem drei Subzellen längs $[001]$ gestapelt sind - in unverzerrter Form mit $c/a = 3,0$ und der entsprechenden Koordinationszahl $8 + 6$ für alle Atome (bei idealem Wert von $z = 1/3$ für den einzig variablen Lageparameter).

Bei dem speziellen Achsverhältnis $c/a = \sqrt{3} \times \sqrt{2} = 2,45$ (realisiert in MoSi₂ selbst) sind identische dichte Atomschichten (Si- und Mo-Atome in 6^3 bzw. größeren 3^6 -Netzen) in

bcc-Anordnung entlang [110] gepackt (Stapelabfolge AB, Abbildung 6.2 links). Jedes Atom ist von zehn gleich weit entfernten nächsten Nachbarn umgeben (sechs in der hexagonal-dichten Schicht, je zwei in der darüber/darunter liegenden).

Bei $c/a = 3 \times \sqrt{2} = 4,24$ ist die Struktur aus fcc-Subzellen mit der Kantenlänge $a_{\text{kub.}} = \sqrt{2} \times a_{\text{tetr.}}$ aufgebaut, so dass die Atome dicht gepackte Netze in den (111)-Ebenen der kubischen Pseudozellen belegen (regulär kuboktaedrische Koordination für jedes Atom, Abbildung 6.2 rechts). Diese Netze verlaufen parallel den (013)-Ebenen der tetragonalen Zelle und sind mit einer Identitätsperiode von neun Schichten dichtest gepackt [173].

Für die Ausbildung der Phasen mit $c/a \sim 3,5$ bei deutlich größerem Atomvolumen der Mehrheitskomponente sind günstige Packungseffekte verantwortlich gemacht worden [174]. In BePd₂ ($c/a = 3,53$) weicht zusätzlich der z-Lageparameter von Pd deutlich vom ausgezeichneten Wert ab (0,3554 anstatt 1/3), wodurch die kürzesten heteronuklearen Abstände deutlich verringert sind (239,88(4) pm in der verfeinerten Struktur gegenüber 253,0 pm für $z = 1/3$). Gleichzeitig enthält die Koordinationssphäre der Pd-Atome durch diese Abweichung des Lageparameters vom speziellen Wert ein Übergangsmetallatom als zusätzlichen dreizehnten Nachbarn, wobei der derart gebildete Pd-Pd-Abstand mit 280,97(10) pm in der Länge ähnlich denen der anderen engen Pd-Pd-Kontakte (274,997(4) und 282,38(7) pm) ist.

Während die Bildung der palladiumreichen Phasen in den Systemen Al-Pd und Ga-Pd mit stark negativem Abweichen von der Zens'schen Regel [175] verbunden ist (vgl. Kapitel 4 + 5 und [142]), entspricht das Volumen der Elementarzelle für BePd₂ ($73,46 \times 10^6 \text{ pm}^3$) wie bei allen Phasen vom MoSi₂-Typ [174] innerhalb enger Grenzen der Additivität der Atom-volumina ($V_{\text{Be}} = 8,10 \times 10^6 \text{ pm}^3 / \text{Atom}$ [176], $V_{\text{Pd}} = 14,72 \times 10^6 \text{ pm}^3 / \text{Atom}$ [177]).

6.3 Zur Kristallstruktur von BePd₃ vom BRe₃-Typ

Strukturbestimmung

Ein nach der Iod-Methode im Stoffmengenverhältnis Be : Pd = 1 : 3,04 bei einer Temperatur von $T = 520\text{ °C}$ hergestelltes Präparat zeigt auf einer Guinier-Aufnahme weder das Reflexmuster von BePd₂ (Kapitel 6.2) noch das eines Be_xPd_{1-x}-Mischkristalls. Statt dessen konnten die 16 beobachteten Reflexe mit $2\theta < 60^\circ$ (Cu K α_1 -Strahlung) vollständig orthorhombisch basiszentriert indiziert werden mit $a = 285,04(3)\text{ pm}$, $b = 957,34(10)\text{ pm}$, $c = 757,04(7)\text{ pm}$; von einer idealen Stöchiometrie BePd₃ wurde auf Grund dieses Befundes im Einklang mit dem publizierten Phasendiagramm im Folgenden ausgegangen. Da die beobachteten Reflexauslöschungen kompatibel mit dem Raumgruppentyp Cmcn waren, wurden direkte Methoden zur Strukturlösung aus den extrahierten integralen Reflexintensitäten eines Röntgenpulverdiffraktogramms unter Vorgabe dieser Symmetrie angewandt. Der nach Volumeninkrementen abgeschätzte Inhalt der Elementarzelle beträgt vier Formeleinheiten. Das derart für BePd₃ erhaltene Strukturmodell ist isotyp mit BRe₃ [178] und weiteren fünf binären sowie mehr als 30 ternären Vertretern dieses Strukturtyps [12]. Die Strukturverfeinerung erfolgte über eine Rietveld-Anpassung (Abbildung 10.6, Tabellen 6.8 und 10.6). Abbildung 6.3 zeigt eine Projektion der Struktur längs der kürzesten kristallographischen Achse, Tabelle 6.7 listet die Lage- und (für Be nicht verfeinerten) Auslenkungsparameter der Atome auf, Tabelle 6.9 die interatomaren Abstände kleiner 400 pm.

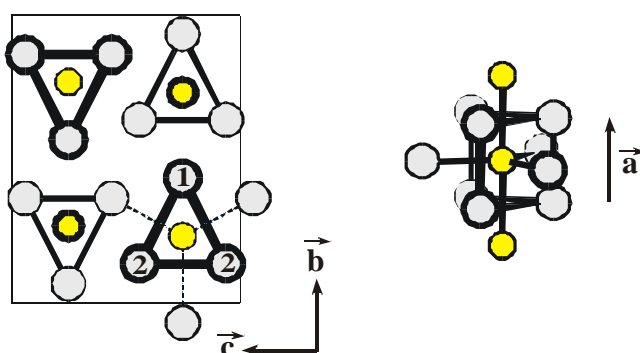


Abbildung 6.3: Die Kristallstruktur von BePd₃ mit der Koordination des Be-Atoms

Tabelle 6.7: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter der Atome für BePd₃

Atom	Lage ^{a)}	x	y	z	B _{iso} [10 ⁴ pm ²]
Be1	4c	0	0,732(2)	1/4	0,5 ^{b)}
Pd1	4c	0	0,43337(10)	1/4	0,76(3)
Pd2	8f	0	0,13651(8)	0,06038(9)	0,74(2)

^{a)} Wyckoff-Notation

^{b)} nicht verfeinert

Tabelle 6.8: Daten zur Kristallstrukturbestimmung für BePd₃

<i>Verfeinerung der Strukturdaten</i>	
Summenformel	BePd ₃
Strukturtyp	BRe ₃ -Typ
Raumgruppentyp (Nr.)	C m c m (63)
Z	4
a [pm]	284,979(3)
b [pm]	956,714(11)
c [pm]	756,702(8)
V [10 ⁶ pm ³]	206,31
molare Masse pro Formeleinheit [g mol ⁻¹]	328,21
ρ _{rö} [g cm ⁻³]	10,57
Gewichtsanteil an der Probe (röntgenographisch)	> 98%
R _B	0,046
<i>Messparameter</i>	
Diffraktometertyp	Philips X'Pert-MPD
Röntgenstrahlung	Cu Kα
Messbereich [°]	5,01-99,99
Schrittweite in 2θ [°]	0,02
Messmodus	kontinuierlich
Messzeit pro Intervall [s]	25
Temperatur	Raumtemperatur
<i>Strukturlösung und Rietveld-Anpassung</i>	
Programm zur Datenaufbereitung	DIFFRAKT
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-86
Rietveld-Programm	X'Pert Plus
Art der Verfeinerung	Profilanpassung
Untergrundanpassung	Polynom 5. Grades
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Anzahl der Reflexe für BePd ₃	71
verfeinerte Parameter insgesamt	28
davon Orts- und Auslenkungsparameter für BePd ₃	6
R _P	0,062
wR _P	0,084
statistisch erwarteter wR _P	0,037
χ ²	5,3
<i>zusätzliche Phase</i>	
Summenformel (Strukturtyp)	Be _x Pd _{1-x} (Cu-Typ)
a [pm]	389,179(13)
Anzahl der Reflexe	5
verfeinerte Parameter	5
R _B	0,079

Tabelle 6.9: Interatomare Abstände kleiner 400 pm für BePd₃ in pm

Be1 - Pd2	222,1(7)	4x	Pd2 - Be1	222,1(7)	2x
- Pd1	239(2)	2x	- Be1	266,2(9)	1x
- Pd2	266,2(9)	2x	- Pd2	275,33(9)	2x
- Be1	284,979(3)	2x	- Pd2	276,74(10)	1x
- Pd1	286(2)	1x	- Pd1	280,47(9)	2x
- Pd2	390,0(6)	4x	- Pd1	282,73(6)	2x
			- Pd2	284,979(3)	2x
Pd1 - Be1	239(2)	2x	- Pd2	286,97(10)	1x
- Pd2	280,47(9)	4x	- Pd1	318,20(12)	1x
- Pd2	282,73(6)	4x	- Be1	390,0(6)	2x
- Pd1	284,979(3)	2x	- Pd2	397,23(7)	2x
- Be1	286(2)	1x			
- Pd2	318,20(12)	2x			
- Pd1	399,25(5)	2x			

Diskussion

Die Struktur von BePd₃ lässt sich wie jene von BRe₃ beschreiben als aufgebaut aus separierten Kolumnen trigonaler Prismen längs *a*, die aus den relativ voluminösen Übergangs-metallatomen gebildet werden. Zentriert sind diese Prismen durch die wesentlich kleineren Atome aus der 2. Periode des Periodensystems der Elemente (Abbildung 6.3).

In allen binären Vertretern dieses AB₃-Strukturtyps sind die Atome der Minderheitskomponente primär prismatisch von sechs B-Atomen und in 10 bis 20 % größerem Abstand von zwei weiteren Atomen der Mehrheitskomponente (hier: Pd2 auf der achtzähligen Lage - zwei der drei gestrichelten Linien in Abbildung 6.3) umgeben. Etwas größer und einander in der Länge ähnlich sind die Kontakte zu einem weiteren Pd-Atom auf der vierzähligen Lage sowie die homonuklearen Abstände entsprechend der Identitätsperiode längs *a*. In BePd₃ sind die Übergangsmetallatome 15- bzw. 14-fach (Pd1 und Pd2 respektive) koordiniert. Auf den Charakter der monoklinen Struktur von Pd₆P als Ordnungsvariante dieses Strukturtyps, in dem die Hälfte der Prismenzentren systematisch unbesetzt sind, ist hingewiesen worden [129].

Einer Aufteilung der Rauminhalte der Elementarzellen in Dirichlet-Domänen zufolge ([179]; vgl. jedoch auch [180]) haben in den binären Vertretern dieses AB₃-Strukturtyps [12] mit Ausnahme von FeZr₃ [181] die B-Atome auf den vierzähligen Lagen größere Wirkungsbereiche als jene auf den achtzähligen. Dementsprechend sind in den mehr als 40 ternären Vertretern dieses Strukturtyps [12] die achtzähligen Lagen von Al, Ga oder Zn besetzt und die vierzähligen von Atomen mit noch größerem Raumbedarf (z. B. Mg, Sc oder Seltenerdmetallatomen). Als Minderheitskomponente enthalten diese Phasen vor allem die relativ kleinen valenzelektronenreichen Übergangsmetalle (Co, Ni, Cu, Pd oder Pt).

Zusammenfassung

Die Kristallstrukturen zweier palladiumreicher Phasen des binären Systems Be-Pd konnten aufgeklärt werden, für eine dritte wurde ein Indizierungsvorschlag erarbeitet.

BePd₂ kristallisiert tetragonal im MoSi₂-Typ mit einem c/a -Achsverhältnis, das für Phasen mit einem erheblich größeren Atomradius der Majoritätskomponente typisch ist.

Unter Ausbildung des BRe₃-Strukturtyps kristallisiert BePd₃; die Verbindung schmilzt im Einklang mit dem publizierten Phasendiagramm peritektisch.

Das Röntgenbeugungsbild einer Phase Be_{1-x}Pd_{1+x} wurde vorläufig hexagonal primitiv indiziert. Der vorgelegten Zusammensetzung zufolge könnte diese mit dem postulierten BePd_{1,08} identisch sein.

7 Das System Magnesium-Palladium [91]

7.1 Phasenbeziehungen

Das binäre Zustandsdiagramm Magnesium-Palladium [182] verzeichnet im erdalkalimetallreichen Teil die Existenz von vier intermetallischen Phasen, wobei Mg_6Pd [183] und insbesondere Mg_4Pd [184] in sehr komplexen Festkörperstrukturen kristallisieren. Im Bereich ungefähr äquiatomarer Zusammensetzung ist von der Existenz zweier unabhängiger Phasen (MgPd vom CsCl- und $\text{Mg}_{0,9}\text{Pd}_{1,1}$ vom AuCu-Typ) berichtet worden [185]. Aller Wahrscheinlichkeit nach [182] ist die bei 1350°C kongruent schmelzende Phase mit der abgeschätzten Zusammensetzung Mg_2Pd_3 [186] identisch mit $\text{Mg}_{0,9}\text{Pd}_{1,1}$. Palladiumreichere Phasen sind bislang nicht charakterisiert worden, allerdings gab es Hinweise auf die Existenz einer Verbindung der Stöchiometrie MgPd_3 . Bei lang anhaltender Temperung einer zuvor erschmolzenen Legierung dieser Zusammensetzung wurden auf Röntgenbeugungsaufnahmen neu auftretende Reflexe beobachtet, die kubisch indiziert worden sind mit $a = 392,0 \text{ pm}$ [187]. Die vermutete Existenz eines im CuPt_7 -Typ [131] kristallisierenden MgPd_7 [15] ist nicht bestätigt worden.

Assessed Mg-Pd Phase Diagram

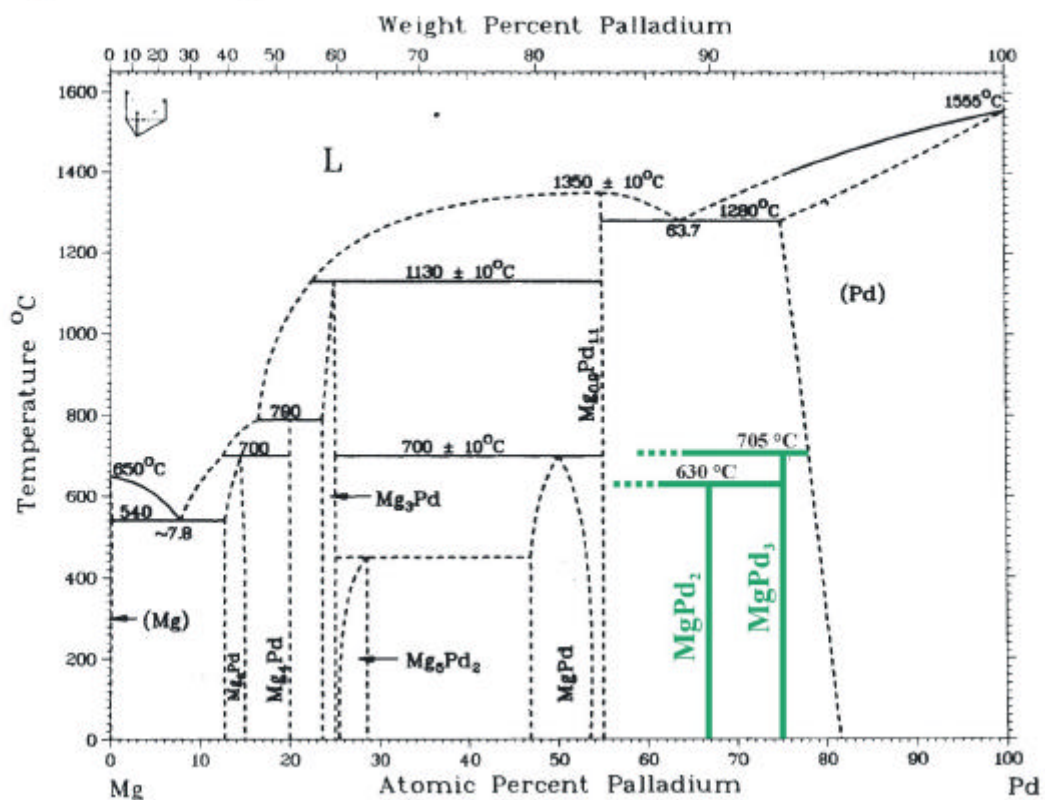


Abbildung 7.1: Aktualisiertes Phasendiagramm Mg-Pd, die neu charakterisierten Phasen sind grün hervorgehoben

Tabelle 7.1: Übersicht über die Phasen im binären System Mg-Pd nach [182,184]

Phase	Pearson-Symbol	Raumgruppentyp	Strukturtyp
(Mg)	hP2	P 6 ₃ /m m c	Mg
Mg ₆ Pd ^[183]	cF396	F m $\bar{3}$ m	Mg ₆ Pd
Mg ₄ Pd ^[184]	oC1532	C m m a	Mg ₄ Pd
Mg ₃ Pd ^[187]	hP8	P 6 ₃ /m m c	AsNa ₃
Mg ₅ Pd ₂ ^[187,188]	hP28	P 6 ₃ /m m c	Al ₅ Co ₂
MgPd ^[185]	cP2	P m $\bar{3}$ m	CsCl
Mg _{0,9} Pd _{1,1} ^[185]	tP2	P 4/m m m	AuCu
(Pd)	cF4	F m $\bar{3}$ m	Cu

Im Zuge einer Neuuntersuchung des palladiumreichen Zustandsgebiets dieses Zweistoff-systems wurden einerseits 16 Proben mit $x_{\text{Pd}} = 0,50$ innerhalb von 24 bis 48 Stunden nach der Iod-Methode hergestellt und andererseits die in Kapitel 3 beschriebenen Untersuchungen zum zeitlichen Verlauf der Bildung von MgPd₂ aus den Elementen bei Iod-Zusatz ausgewertet.

Die Entstehung einer Phase vom AuCu-Typ (beschrieben als Mg_{0,9}Pd_{1,1} [185]) wurde sowohl bei Reaktion eines dieser Zusammensetzung entsprechenden Ansatzes als auch beim frühzeitigen Abbruch der Reaktion zur Bildung von MgPd₂ nach der Iod-Methode auf Guinier-Aufnahmen beobachtet. Allerdings wiesen die dieser Phase zuzuordnenden Reflexe ungewöhnlich große Halbwertsbreiten auf. Alle Röntgenbeugungsaufnahmen von Präparaten, die aus MgPd₂ und MgPd₃ durch Warmbehandlung oberhalb ihrer jeweiligen Zersetzungstemperaturen hergestellt wurden, zeigen neben jenem der im Phasendiagramm benachbarten palladiumreicheren Phase das Beugungsbild von MgPd (CsCl-Typ) an.

Alle Versuche zur quantitativen Darstellung von **Mg₃Pd₅** direkt nach der Iod-Methode bei stöchiometrischem Ansatz und Temperaturen zwischen 520 und 600 °C blieben ebenso erfolglos wie die Bemühungen, es durch lang andauernde Warmbehandlung in derart hergestellten Proben anzureichern. Bei den Untersuchungen zur Kinetik der Reaktionen (Kapitel 3) konnte Mg₃Pd₅ im Frühstadium der Synthese nachgewiesen werden. Ein dieser Verbindung zuzuordnendes Beugungsmuster war in Präparaten, die zu späteren Zeitpunkten des Reaktionsverlaufs abgeschreckt wurden, nicht mehr zu beobachten. Dieser Phase wird metastabiler Charakter zugeschrieben. In das binäre Phasendiagramm ist sie demnach nicht einzuordnen.

Das zuvor unaufgedeckte **MgPd₂** zeigt bei der thermoanalytischen Untersuchung einen endothermen Effekt bei 630 ± 5 °C ($\Delta H^* = 1,0$ kJ mol⁻¹). Bei dieser Temperatur zersetzt sich die Phase der röntgenographischen Untersuchung einer für 24 Stunden bei 650 °C getemperten

Probe zufolge peritektoid in MgPd (CsCl-Typ; $a = 312,2$ pm) und MgPd_3 ($a = 394,01(12)$ pm, $c = 1564,3(9)$ pm, s. u.). Ob MgPd_2 ähnlich wie die isostrukturellen Phasen AlPd_2 und GaPd_2 bei 600°C über einen erheblichen Homogenitätsbereich hinweg stabil ist, kann an dieser Stelle aus der Analyse der für diese Phase ermittelten Gitterparameter nicht beurteilt werden, da die jenseits der Stabilitätsgrenze bei palladiumärmeren Ansätzen (x_{Pd} ca. 0,6) hergestellten Legierungen die Beugungsbilder von mindestens drei Phasen aufwiesen und sich damit offenbar nicht im Gleichgewicht befanden.

Erste Hinweise auf die Existenz von **MgPd_3** hatten sich bei der Warmbehandlung zuvor erschmolzener Legierungen entsprechender Zusammensetzung ergeben [187]. Zumindest zwischen 520 und 600°C ist diese Phase nach röntgenographischem Befund quantitativ aus den Elementen nach der Iod-Methode darstellbar. An MgPd_3 durchgeführte DSC-Untersuchungen zeigen bei 705°C einen endothermen Effekt ($\Delta H^* = 0,7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die peritektoiden Zersetzung von MgPd_3 in MgPd und kubischen $\text{Mg}_x\text{Pd}_{1-x}$ -Mischkristall werden durch die von einer zuvor phasenreinen Probe während des Aufheizens angefertigten Pulverdiffraktogramme belegt (Abbildung 7.2 und Tabelle 7.2). Während das Beugungsbild bei der kalibrierten Temperatur von 725°C noch die Anwesenheit von MgPd_3 anzeigt, ist bei 50 Grad höherer Temperatur die Bildung der beiden Zersetzungsprodukte vollzogen.

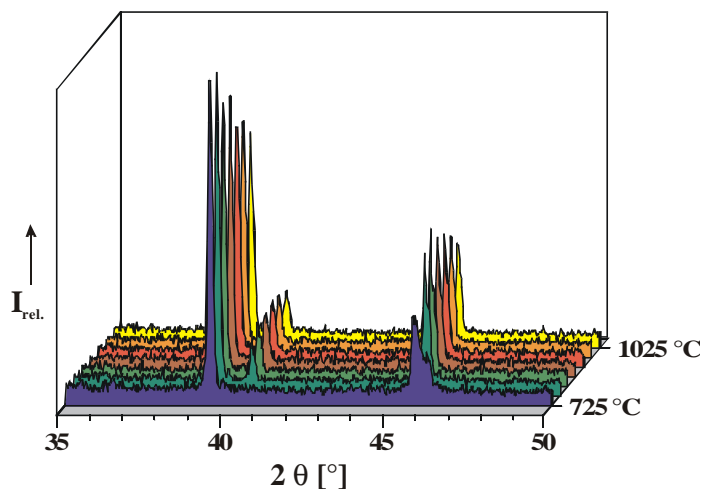


Abbildung 7.2: Pulverdiffraktogramme einer Probe mit $x_{\text{Pd}} = 0,75$ beim Aufheizen

Tabelle 7.2: Gitterparameter der Zersetzungsprodukte von MgPd_3

T [$^\circ\text{C}$]	$a_{\text{Mg}_x\text{Pd}_{1-x}}$ [pm]	$a_{\text{MgPd}(\text{ClCl})}$ [pm]
775	396,4(1)	315,4(1)
825	397,0(1)	315,8(1)
875	397,6(1)	316,3(1)
925	397,7(1)	316,3(1)
975	397,8(1)	316,4(1)
1025	398,7(1)	317,1(1)

7.2 Mg₃Pd₅ - eine metastabile Phase vom Ge₃Rh₅-Typ

Die im Rahmen der Untersuchungen zur Kinetik der Phasenbildung nach der Iod-Methode (Kapitel 3; Stoffmengenverhältnis der Edukte Mg : Pd = 1 : 2) nach einer Reaktionszeit von zehn Stunden entnommene Probe zeigte auf einer Guinier-Aufnahme neben den Reflex-mustern für MgPd₂ und MgPd₃ weitere fünfzehn Reflexe mit $2\theta < 70^\circ$. Diese konnten vollständig orthorhombisch indiziert (Programm: TREOR [48]) und verfeinert werden zu $a = 542,7(2)$ pm, $b = 1058,8(5)$ pm, $c = 413,04(12)$ pm. Die Analyse der Gitterparameter, Reflexbedingungen und Intensitätsmodulation erlaubten die Identifizierung dieser entsprechend magnesiumreicheren Phase als Mg₃Pd₅ vom Ge₃Rh₅-Strukturtyp. Die Struktur-verfeinerung erfolgte über eine 3-Phasen-Rietveld-Anpassung (Abbildung und Tabelle 10.7; Ergebnisse in den Tabellen 7.3 - 7.5), wobei als Startwerte für die Lageparameter der Atome die entsprechenden Daten der isotypen Verbindung Ga₃Pd₅ [148] eingesetzt wurden; angesichts des geringen Massenanteils von Mg₃Pd₅ an der Probe wurde für alle Atome dieser Verbindung ein gemeinsamer isotroper Auslenkungsparameter verfeinert.

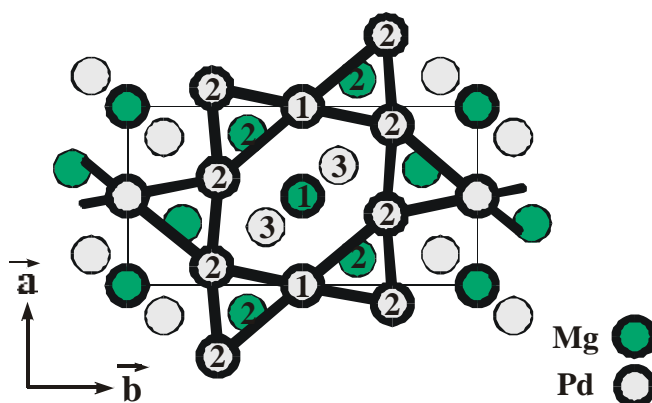


Abbildung 7.3: Kristallstruktur von Mg₃Pd₅ in Projektion längs [001], dick umrandete Atome in $z = 0$, andere in $z = 1/2$; Darstellung nach [189]

Die Kristallstruktur von Mg₃Pd₅ wird durch zwei planare Netze von Atomen in $z = 0$ und $z = 1/2$ aufgespannt. Wie die in Abbildung 7.3 eingezeichneten Verbindungslinien andeuten, bilden Pd1 und Pd2 parallel c verlaufende Säulen trigonaler Prismen, die durch Mg2 zentriert und untereinander kantenverknüpft sind [189]. Dass dieser Strukturtyp gleichermaßen als eine Ordnungsvariante einer kubisch-dichtesten Packung zu beschreiben ist, wird in Kapitel 9.4 gezeigt.

Abstände sehr ähnlicher Größe wie zu den sechs Pd-Atomen des einhüllenden Prismas weist Mg2 zu vier Pd3 auf (Abbildung 7.4 links, Tabelle 7.5; $253(3)$ pm $d_{\text{Mg2-Pd}} = 292(4)$ pm). Die zwei Mg1 in einem Abstand von $325(3)$ pm sind ebenso wenig wie die zwei $335(6)$ pm entfernten Mg2 der primären Koordinationssphäre von Mg2 zuzuordnen.

Mg1 besetzt die Basisflächen eines von sechs Pd₆-Prismen eingeschlossenen nicht-regulären hexagonalen Prismas (Abbildung 7.3). Primär koordiniert ist Mg1 in Form eines verzerrten Würfels (Abbildung 7.4 rechts) bei Abständen $d_{\text{Mg1-Pd}}$ von 251,0(6) bis 270,82(4) pm durch vier Pd3 in $z = \pm 1/2$ und die vier weniger weit entfernten Atome der sechseckigen Prismengrundfläche (je zwei Pd1 und Pd2). Deutlich größer sind die Abstände zu vier Mg2 ($d_{\text{Mg1-Mg2}} = 325(3)$ pm) und den zwei übrigen Pd2 des in die Abbildung 7.3 eingezeichneten Sechsecks ($d_{\text{Mg1-Pd2}} = 347(1)$ pm).

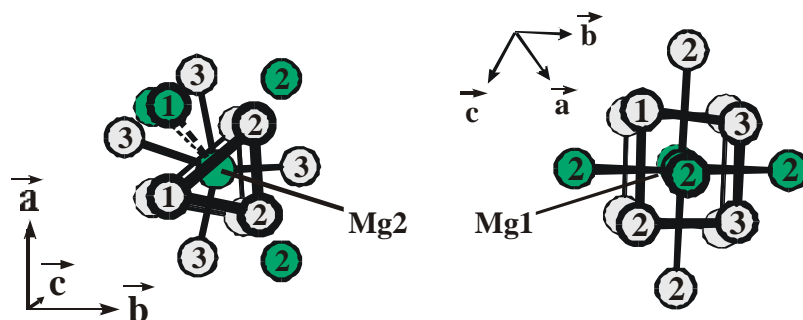


Abbildung 7.4: Koordinationspolyeder um die Mg-Atome in Mg₃Pd₅

Bemerkenswert ist das gegenüber einer Additivität der Atomvolumina der Komponenten um nahezu 18 % geringere Volumen der Elementarzelle von Mg₃Pd₅ ($V_{\text{Mg}} = 23,09$ [190], $V_{\text{Pd}} = 14,72 \times 10^6 \text{ pm}^3 / \text{Atom}$ [177]). Ähnlich stark negatives Abweichen von der Zens'schen Regel (- ca. 14 %) zeigt die isotype Verbindung In₃Pd₅ [148].

Mg₃Pd₅ ist das erste Beispiel einer Phase vom Ge₃Rh₅-Strukturtyp (10 Vertreter nach [12] - siehe auch Kapitel 9.2), die mit einem Erdalkalimetall gebildet wird. In allen anderen bekannten Fällen sind die Positionen der Atome der Minderheitskomponente von einem Element der 3. oder 4. Hauptgruppe, Ti oder Hf besetzt. Majoritätskomponente ist bei all diesen Verbindungen ein valenzelektronenreiches Übergangsmetall (Ru, Rh, Pd oder Pt).

Tabelle 7.3: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter der Atome für Mg₃Pd₅

Atom	Lage ^{a)}	x	y	z	B _{iso} [10 ⁴ pm ²]
Mg1	2c	0	0	0	1,51(12) ^{b)}
Mg2	4h	0,347(9)	0,157(3)	1/2	1,51(12) ^{b)}
Pd1	2a	0	1/2	0	1,51(12) ^{b)}
Pd2	4g	0,102(2)	0,2422(8)	0	1,51(12) ^{b)}
Pd3	4h	0,329(2)	0,3959(8)	1/2	1,51(12) ^{b)}

^{a)} Wyckoff-Notation

^{b)} gekoppelt verfeinert

Tabelle 7.4: Daten zur Kristallstrukturbestimmung für Mg₃Pd₅

<i>Verfeinerung der Strukturdaten</i>	
Summenformel	Mg ₃ Pd ₅
Strukturtyp	Ge ₃ Rh ₅
Raumgruppentyp (Nr.)	P b a m (55)
Z	2
a [pm]	541,65(8)
b [pm]	1057,5(2)
c [pm]	411,42(6)
V [10 ⁶ pm ³]	235,66
molare Masse pro Formeleinheit [g mol ⁻¹]	604,92
ρ _{rö} [g cm ⁻³]	8,52
Gewichtsanteil an der Probe (röntgenographisch)	17%
R _B	0,104
<i>Messparameter</i>	
Diffraktometertyp	Philips X'Pert-MPD
Röntgenstrahlung	Cu Kα
Messbereich [°]	10,015-77,985
Schrittweite in 2θ [°]	0,030
Messmodus	kontinuierlich
Messzeit pro Intervall [s]	5
Temperatur	Raumtemperatur
<i>Strukturlösung und Rietveld-Anpassung</i>	
Programm zur Datenaufbereitung	DIFFRAKT
Strukturlösung	durch Vergleich
Rietveld-Programm	X'Pert Plus
Art der Verfeinerung	Profilanpassung
Untergrundanpassung	Polynom 4. Grades
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Anzahl der Reflexe für Mg ₃ Pd ₅	80
verfeinerte Parameter insgesamt	29
davon Orts- und Auslenkungsparameter für Mg ₃ Pd ₅	7
R _P	0,121
wR _P	0,182
statistisch erwarteter wR _P	0,039
χ ²	21,8
<i>zusätzliche Phasen</i>	
Summenformel 1. Nebenphase (Strukturtyp)	MgPd ₂ (Co ₂ Si-Typ)
Gewichtsanteil an der Probe (röntgenographisch)	72%
a [pm]	543,60(6)
b [pm]	417,35(4)
c [pm]	800,24(9)
Anzahl der Reflexe	65
verfeinerte Parameter	8
R _B	0,081

Fortsetzung Tabelle 7.4: Daten zur Kristallstrukturbestimmung für Mg₃Pd₅

Summenformel 2. Nebenphase (Strukturtyp)	MgPd ₃ (Al ₃ Zr-Typ)
Gewichtsanteil an der Probe (röntgenographisch)	11%
a [pm]	393,47(6)
c [pm]	1563,6(3)
Anzahl der Reflexe	36
verfeinerte Parameter	7
R _B	0,041

Tabelle 7.5: Interatomare Abstände kleiner 400 pm für Mg₃Pd₅ in pm

Mg1 - Pd3	251,0(6)	4x	Pd2 - Mg2	261(3)	2x
- Pd2	262,1(9)	2x	- Mg1	262,1(9)	1x
- Pd1	270,82(4)	2x	- Mg2	270(3)	2x
- Mg2	325(3)	4x	- Pd2	271(2)	2x
- Pd2	347(1)	2x	- Pd1	278,2(9)	1x
			- Pd3	289,4(1)	2x
Mg2 - Pd3	253(3)	1x	- Pd3	293(1)	2x
- Pd2	261(3)	2x	- Pd1	335(1)	1x
- Pd3	267(5)	1x	- Mg1	347(1)	1x
- Pd2	270(3)	2x			
- Pd1	277(2)	2x	Pd3 - Mg1	251,0(6)	2x
- Pd3	286(5)	1x	- Mg2	253(3)	1x
- Pd3	292(4)	1x	- Mg2	267(5)	1x
- Mg1	325(3)	2x	- Mg2	286(5)	1x
- Mg2	335(6)	2x	- Pd3	288(1)	1x
- Mg2	371(5)	1x	- Pd2	289,4(1)	2x
			- Mg2	292(4)	1x
Pd1 - Mg1	270,82(4)	2x	- Pd2	293(1)	2x
- Mg2	277(2)	4x	- Pd1	293,6(8)	2x
- Pd2	278,2(9)	2x			
- Pd3	293,6(8)	4x			
- Pd2	335(1)	2x			

7.3 Die Struktur des im Co₂Si-Typ kristallisierenden MgPd₂

Einleitung und Strukturlösung

Alle von Legierungen mit $0,68 < x_{\text{Pd}} < 0,75$ angefertigten Guinier-Aufnahmen zeigen neben den Reflexen für MgPd₃ ausschließlich das wesentlich reflexreichere scharfe Beugungsbild von MgPd₂. Die Darstellung von MgPd₂ im Gleichgewicht mit der im Zustandsdiagramm benachbarten nächst magnesiumreicheren Phase erweist sich hingegen als schwierig (Kapitel 7.1).

Eine nach stöchiometrischem Ansatz hergestellte Probe ließ für MgPd₂ 19 unterscheidbare Bragg-Orte mit $2\theta < 65^\circ$ (Cu K α_1) erkennen. Trotz der offensichtlichen Ähnlichkeit des Beugungsbilds mit jenen der Co₂Si-Typ-Phasen AlPd₂ und GaPd₂ wurden die Reflexe voraussetzungsfrei orthorhombisch indiziert (Programm: TREOR [49]) und verfeinert zu $a = 544,2(2)$ pm, $b = 417,70(12)$ pm, $c = 800,8(4)$ pm. Die beobachteten Reflexbedingungen sind mit dem Raumgruppentyp Pnma verträglich; unter Vorgabe dieser Symmetrie und Anwendung direkter Methoden wurde die Kristallstruktur von MgPd₂ aus den integralen Intensitäten eines Röntgenpulverdiffraktogramms gelöst und mittels einer Rietveld-Profilanpassung (Tabelle 7.6, Abbildung und Tabelle 10.8) verfeinert.

Diskussion

MgPd₂ kristallisiert im Co₂Si-Strukturtyp, der als spezieller Zweig des PbCl₂-Typs anzusehen ist. Dieser erweist sich sowohl in Bezug auf die Achsverhältnisse der orthorhombischen Elementarzelle als auch hinsichtlich der Variation der Lageparameter der drei kristallographisch verschiedenen Atome als sehr flexibel [191-193]. Mehrere hundert binäre und ternäre Phasen nehmen eine derartige Festkörperstruktur ein [12]. Eine weiter gehende Analyse und Diskussion zur Verbreitung dieses Strukturtyps in palladiumhaltigen Systemen und die Erörterung systematischer kristallchemischer Änderungen in Co₂Si-Typ-Ga_{1-x}Pd_{2+x} in Abhängigkeit von der Zusammensetzung folgen in den Kapiteln 9.2 und 9.3.

Beschrieben werden kann die Struktur von MgPd₂ als aus MgPd₆-Prismen aufgebaut, die längs [010] über gemeinsame Dreiecksflächen zu Spalten kondensiert sind. Diese sind ihrerseits über gemeinsame Kanten zu gewinkelten Schichten verknüpft. Sich gegenüberstehende Prismen benachbarter Schichten sind gegeneinander um einen halben Gitterparameter in der Höhe versetzt (Abbildung 7.5, links). Zur primären Koordinationssphäre der Mg-Atome sind 10 Pd ($d_{\text{Mg-Pd}} = 261,3(7) - 285,8(6)$ pm) zu zählen: neben den kurzen Abständen zu den sechs Ecken des umschreibenden Prismas bestehen vier weitere kurze Kontakte über die Rechtecksflächen.

Tabelle 7.6: Daten zur Kristallstrukturbestimmung für MgPd₂

<i>Verfeinerung der Strukturdaten</i>	
Summenformel	MgPd ₂
Strukturtyp	Co ₂ Si-Typ
Raumgruppentyp (Nr.)	P n m a (62)
Z	4
a [pm]	544,21(2)
b [pm]	416,73(2)
c [pm]	801,29(3)
V [10 ⁶ pm ³]	181,724
molare Masse pro Formeleinheit [g mol ⁻¹]	237,11
$\rho_{\text{rö}}$ [g cm ⁻³]	8,67
R _B	0,042
<i>Messparameter</i>	
Diffraktometertyp	Philips PW 1050/25
Röntgenstrahlung	Cu K α
Messbereich [°]	5,00-100,00
Schrittweite in 2 θ [°]	0,025
Messmodus	schrittweise
Messzeit pro Intervall [s]	20
Temperatur	Raumtemperatur
<i>Strukturlösung und Rietveld-Anpassung</i>	
Programm zur Datenaufbereitung	DIFFRAKT
Programm zur Strukturlösung	SHELXS-86
Rietveld-Programm	X'Pert Plus
Art der Verfeinerung	Profilanpassung
Untergrundanpassung	Polynom 5. Grades
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Anzahl der Reflexe	111
verfeinerte Parameter insgesamt	24
davon Orts- und Auslenkungsparameter für MgPd ₂	9
R _P	0,093
wR _P	0,128
statistisch erwarteter wR _P	0,052
χ^2	6,1

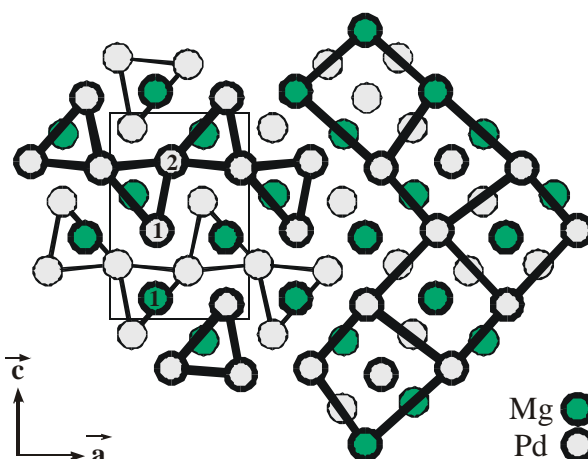
Tabelle 7.7: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter der Atome für MgPd₂

Atom	Lage ^{a)}	x	y	z	B _{iso} [10 ⁴ pm ²]
Mg1	4c	0,327(2)	1/4	0,1025(9)	0,7(2)
Pd1	4c	0,3370(4)	1/4	0,4285(3)	1,54(5)
Pd2	4c	0,4398(4)	1/4	0,7659(2)	1,64(6)

^{a)} Wyckoff-Notation

Tabelle 7.8: Interatomare Abstände kleiner 400 pm für MgPd₂ in pm

Mg1	- Pd1	261,3(7)	1x				
	- Pd2	265,8(5)	2x				
	- Pd1	266,2(5)	2x				
	- Pd1	267,9(9)	1x				
	- Pd2	276,6(7)	1x				
	- Pd1	278,6(9)	1x				
	- Pd2	285,8(6)	2x				
	- Mg1	325,3(9)	2x				
	- Mg1	360,4(11)	2x				
	- Pd2	362,7(8)	1x				
Pd1	- Mg1	261,3(7)	1x				
	- Mg1	266,2(5)	2x				
	- Mg1	267,9(9)	1x				
	- Pd2	276,1(3)	1x				
	- Mg1	278,6(9)	1x				
	- Pd2	287,1(2)	2x				
	- Pd2	288,2(2)	2x				
	- Pd1	296,7(2)	2x				
	- Pd2	326,7(3)	1x				
	- Pd1	394,8(3)	2x				
				Pd2	- Mg1	265,8(5)	2x
					- Pd2	273,3(3)	2x
					- Pd1	276,1(3)	1x
					- Mg1	276,6(7)	1x
					- Mg1	285,8(6)	2x
					- Pd1	287,1(2)	2x
					- Pd1	288,2(2)	2x
					- Pd1	326,7(3)	1x
					- Mg1	362,7(8)	1x

**Abbildung 7.5:** Kristallstruktur von MgPd₂, dick umrandete Atome in $y = 1/4$

Zwei deutlich weiter entfernte Mg-Atome ($d_{\text{Mg-Mg}} = 325,3(9)$ pm) ergänzen die Koordinationsfigur zu einem stark verzerrten Kuboktaeder - dem in der kubisch-dichtesten Packung einer idealen $\text{Mg}_x\text{Pd}_{1-x}$ -Randlösungsphase auftretenden Koordinationspolyeder. Beide Pd-Atome sind in kurzen Abständen von 5 Mg und 8 Pd umgeben, wobei sich der längste der noch der primären Koordinationssphäre dieser Atome zuzuordnende Kontakt wechselseitig entlang der Stirnseiten der sich gegenüberstehenden Prismen erstreckt ($d_{\text{Pd1-Pd2}} = 326,7(3)$ pm).

Im rechten Teil von Abbildung 7.5 sind Verbindungslinien eingezeichnet, die bei einer idealisierten Anordnung und statistischen Besetzung der Atomlagen die Kanten der fcc-Elementarzelle bilden würden ($a_{\text{fcc}} \sim \sqrt{2}/2 a \sim b \sim \sqrt{2}/3 c$, siehe Kapitel 9.3).

7.4 MgPd₃ vom Al₃Zr-Typ

Einleitung und Strukturbestimmung

Erste Hinweise auf die Bildung einer Verbindung MgPd₃ gaben die bei längerer Temperung einer zuvor erschmolzenen Legierung der Zusammensetzung Mg₂₆Pd₇₄ auf Röntgenpulveraufnahmen beobachteten Reflexe. Diese waren kubisch-flächenzentriert indiziert worden ($a = 392,0 \text{ pm}$ [187]).

Die von einer bei 600 °C direkt nach der Iod-Methode hergestellten Probe stöchiometrischer Zusammensetzung angefertigte Guinier-Aufnahme lässt mindestens 14 Reflexe bei Winkeln kleiner 70 ° erkennen, wobei die Bragg-Orte und Intensitätsverhältnisse der stärksten Reflexe dem Beugungsbild der Randlösungsphase vom Cu-Typ sehr ähnlich sind. Bei genauerer Analyse sind bei den Beugungswinkeln, an denen die (200)- und (220)-Reflexe der kubischen Phase zu erwarten wären, zwei eng benachbarte individuelle Reflexe unterscheidbar.

Alle MgPd₃ zuzuordnenden Reflexe konnten voraussetzungsfrei tetragonal indiziert werden (Programm TREOR [48]). Die Gitterparameter der den beobachteten integralen Reflexauslöschungen zufolge raumzentrierten Elementarzelle wurden ermittelt zu $a = 392,9(6) \text{ pm}$ und $c = 1565,0(4) \text{ pm}$. Als offensichtlich plausibles Startmodell für die Strukturverfeinerung von MgPd₃ wurde nach Vergleich mit Literaturdaten [12] der Al₃Zr-Typ [194] als 4c-Überstruktur des Cu-Typs ausgewählt (hier: $c/a = 3,983$). Unter Vorgabe der Raumgruppensymmetrie I4/mmm wird dieses Modell auch bei der Anwendung direkter Methoden auf die integralen Intensitäten eines Pulverdiffraktogramms erhalten. Weil MgPd₃ mit dem Mg_xPd_{1-x}-Mischkristall koexistiert, erfolgte die Strukturverfeinerung sowohl unter Einbeziehung als auch unter Ausschluss der Reflexe der pseudo-kubischen Subzelle. Die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung (Abbildung und Tabelle 10.9 sowie Tabelle 7.9) waren innerhalb der für die verfeinerten Parameter errechneten Standard-abweichungen [51] identisch. Abbildung 7.6 zeigt ein Strukturbild, Tabelle 7.10 listet die Lage- und (für Mg nicht verfeinerten) isotropen Auslenkungs-parameter auf, Tabelle 7.11 die interatomaren Abstände.

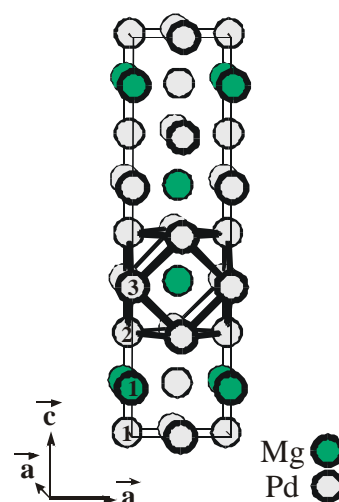


Abbildung 7.6: Kristallstruktur von MgPd₃

Tabelle 7.9: Daten zur Kristallstrukturbestimmung für MgPd₃

<i>Verfeinerung der Strukturdaten</i>	
Summenformel	MgPd ₃
Strukturtyp	Al ₃ Zr-Typ
Raumgruppentyp (Nr.)	I 4/m m m (139)
Z	4
a [pm]	392,263(7)
c [pm]	1565,27(4)
V [10 ⁶ pm ³]	240,849
molare Masse pro Formeleinheit [g mol ⁻¹]	343,51
$\rho_{\text{rö}}$ [g cm ⁻³]	9,47
R _B	0,048
<i>Messparameter</i>	
Diffraktometertyp	Philips X'Pert-MPD
Röntgenstrahlung	Cu K α
Messbereich [°]	5,01-99,99
Schrittweite in 2 θ [°]	0,02
Messmodus	kontinuierlich
Messzeit pro Intervall [s]	25
Temperatur	Raumtemperatur
<i>Strukturlösung und Rietveld-Anpassung</i>	
Programm zur Datenaufbereitung	DIFFRAKT
Strukturlösung	durch Vergleich
Rietveld-Programm	X'Pert Plus
Art der Verfeinerung	Profilanpassung
Untergrundanpassung	Polynom 5. Grades
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Anzahl der Reflexe	55
verfeinerte Parameter insgesamt	20
davon Orts- und Auslenkungsparameter für MgPd ₃	5
R _P	0,072
wR _P	0,103
statistisch erwarteter wR _P	0,034
χ^2	9,3

Tabelle 7.10: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter der Atome für MgPd₃

Atom	Lage ^{a)}	x	y	z	B _{iso} [10 ⁴ pm ²]
Mg1	4e	0	0	0,1242(10)	0,5 ^{b)}
Pd1	4c	0	1/2	0	0,84(6)
Pd2	4d	0	1/2	1/4	1,57(6)
Pd3	4e	0	0	0,3742(2)	1,19(3)

^{a)} Wyckoff-Notation^{b)} nicht verfeinert

Tabelle 7.11: Interatomare Abstände kleiner 400 pm für MgPd₃ in pm

Mg1 - Pd1	276,2(11)	4x	Pd2 - Pd3	276,1(3)	4x
- Pd3	277,38(2)	4x	- Pd2	277,372(3)	4x
- Pd2	277,9(11)	4x	- Mg1	277,9(11)	4x
- Mg1	389(2)	1x	- Pd1	391,318(10)	2x
- Pd3	391(2)	1x	- Pd2	392,263(7)	4x
- Mg1	392,263(7)	4x			
Pd1 - Mg1	276,2(11)	4x	Pd3 - Pd2	276,1(3)	4x
- Pd1	277,372(3)	4x	- Mg1	277,38(2)	4x
- Pd3	278,0(3)	4x	- Pd1	278,0(3)	4x
- Pd2	391,318(10)	2x	- Mg1	391(2)	1x
- Pd1	392,263(7)	4x	- Pd3	392,263(7)	4x
			- Pd3	394,0(5)	1x

Diskussion

Der Al₃Zr-Strukturtyp, in dem MgPd₃ kristallisiert, gehört zu einer Reihe tetragonaler Überstrukturen der kubisch-dichtesten Packung, die sich vom AuCu₃-Typ durch Einführung von Antiphasengrenzen mit einem Verschiebungsvektor von $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ parallel zur (001)-Ebene nach unterschiedlichen Anzahlen kubischer Subzellen ableiten lassen (Abbildung 7.7).

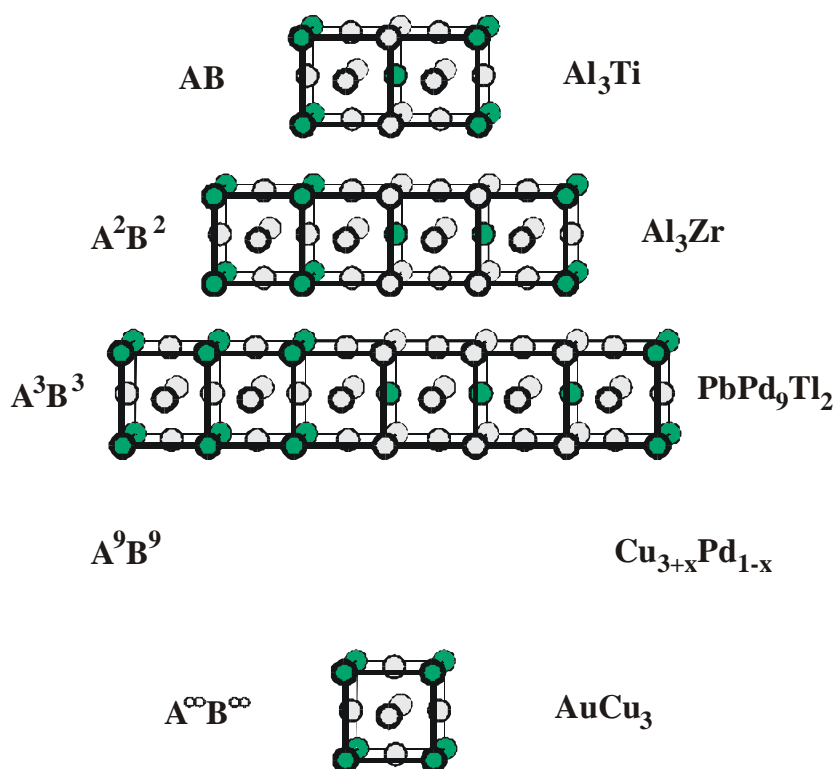


Abbildung 7.7: Struktur des AuCu₃-Typs und ausgewählter tetragonaler Varianten; Zellkanten aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

Einfachster Vertreter dieser Strukturfamilie ist der Al₃Ti-Typ (Pearson-Symbol tI8 [195]) mit einer Stapelabfolge **AB** von Doppelschichten aus Atomen. In der Struktur von Al₃Zr treten Antiphasengrenzen nur halb so oft auf - einer Sequenz **AABB** bzw. **A²B²** entsprechend. Über Phasen mit noch geringerer Verwerfungsichte wie beispielsweise **A³B³** in PbPd₉Tl₂ [196] oder **A⁹B⁹** in Cu_{3+x}Pd_{1-x} [197] ist berichtet worden. Die Struktur von AuCu₃ kann als Endglied dieser Reihe mit **A B** angesehen werden.

In einigen binären Systemen sind empfindliche temperatur- und zusammensetzungsabhängige Gleichgewichte zwischen mehreren Vertretern dieser Strukturfamilie beobachtet worden [196-198], die auch durch umfangreiche vergleichende Berechnungen der elektronischen Strukturen dieser sich sehr ähnlichen Phasen erst im Ansatz erklärt werden können ([199]; vgl. auch [200]).

Mit MgPd₃ sind jetzt acht binäre Phasen mit Al₃Zr-Struktur beschrieben worden [12]. Vier von ihnen enthalten Zr oder Hf als Minderheits- und ein Metall der 3. Hauptgruppe als Hauptkomponente. Die andere Hälfte ist Pd- bzw. Pt-reich mit Mg, Mn, Tl oder Sb als Verbindungspartner. Infolge des annähernd den idealen Wert 4,0 betragenden Achsverhältnisses und der nur geringfügig von $z = 1/8$ bzw. $3/8$ verschiedenen Lageparameter von Mg1 und Pd3 sind alle Atome in MgPd₃ nahezu regulär kuboktaedrisch koordiniert. Die *c/a*-Werte schwanken für die anderen Vertreter dieses Strukturtyps zwischen 3,65 (Ga₃Zr [201]) und 4,32 (Al₃Zr [194,202]).

Untersuchungen zum Hydrierungsverhalten von MgPd₃ **(Kooperation mit Dr. Holger Kohlmann und Prof. Klaus Yvon, Universität Genf)**

Unter Druck nimmt MgPd₃ Wasserstoff auf und wandelt sich in ein Gemisch zweier kubischer Phasen um, von denen eine (MgPd₃H_x vom AuCu₃-Typ) erhebliche Mengen Wasserstoff enthält und unter Normalbedingungen innerhalb weniger Stunden wieder nahezu vollständig abgibt während in der anderen (Mg_xPd_{1-x}-Mischkristall vom Cu-Typ) auch unter Druck kein Wasserstoff nachgewiesen werden kann. Die Rückbildung der Struktur vom Al₃Zr-Typ ist ohne Temperung der Proben nach Entspannen nicht zu beobachten.

Elektrische Leitfähigkeit

Die Ergebnisse der an vier Phasen des Systems Mg-Pd unter vergleichbaren Bedingungen nach der Vierpunktmethode durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen (Pulverpresslinge zuvor für 24 Stunden bei 550 °C gesintert, Höhe der Presslinge: 0,6 bis 1,1 mm, Abstand der inneren Kontakte zwischen 4,0 und 6,0 mm, Stromstärke: 100 mA) sind in Abbildung 7.8 dargestellt. Alle Proben zeigen gute elektrische Leitfähigkeit bei positiver Widerstands-Temperatur-Charakteristik. Die Absolutwerte der spezifischen Widerstände steigen mit zunehmendem Magnesiumgehalt der Phasen von (dem zur Synthese der binären Phasen eingesetzten) Pd über MgPd_3 und MgPd_2 bis zu $\text{Mg}_{46}\text{Pd}_{54}$ vom AuCu-Typ stetig an.

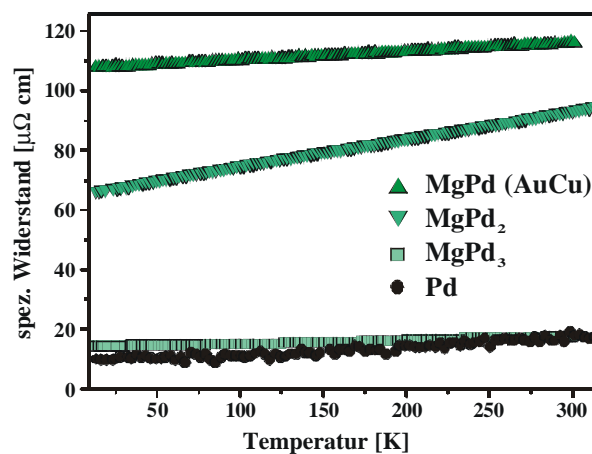


Abbildung 7.8: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Phasen im System Mg-Pd

Zusammenfassung

Das aller Wahrscheinlichkeit nach als metastabil einzustufende Mg_3Pd_5 ist das erste Beispiel einer im Ge_3Rh_5 -Typ kristallisierenden Phase, die mit einem Erdalkalimetall gebildet wird.

MgPd_2 (peritektoide Zersetzung bei 630 °C) kristallisiert im Co_2Si -Typ, dessen Struktur als Ordnungsvariante einer fcc-Randlösungsphase aufgefasst werden kann.

Mit dem Al_3Zr -Typ bildet das sich bei 705 °C peritektoid zersetzende MgPd_3 eine einfache tetragonale AB_3 -Kristallstruktur aus. Unter Zersetzung in zwei kubische Phasen nimmt eine Legierung mit $x_{\text{Pd}} = 0,75$ reversibel Wasserstoff auf.

8 Das System Magnesium-Platin

8.1 Phasenbeziehungen

Von einem publizierten Phasendiagramm Mg-Pt gibt es keine Kenntnis; siehe auch [203]. Im magnesiumreichen Zustandsgebiet dieses Systems bilden sich Mg_6Pt und Mg_3Pt [204]; unter hohem Druck kristallisiert Mg_3Pt im Cu_3P -Typ [203].

Von MgPt (Struktur vom FeSi-Typ) ist ebenso berichtet worden wie von einer Phase der Zusammensetzung MgPt_3 , die tetragonal mit $a = 388 \text{ pm}$ und $c = 372 \text{ pm}$ kristallisiert [205]. Nach [15] hingegen nimmt MgPt_3 eine kubische Struktur ein mit dem Gitterparameter $a = 390,6 \text{ pm}$; als platinreichste Phase des Systems kristallisiert MgPt_7 in einer $2a \times 2a \times 2a$ -Überstruktur der kubisch-dichtesten Packung [15].

Tabelle 8.1: Übersicht über die Phasen im binären System Mg-Pt

Phase	Pearson-Symbol	Raumgruppentyp	Strukturtyp
(Mg)	hP2	P $6_3/m \ m \ c$	Mg
Mg_6Pt [204]	cF396	F $\bar{4} \ 3 \ m$	Mg_6Pd
Mg_3Pt [204]	hP8	P $6_3/m \ m \ c$	AsNa_3
MgPt [205]	cP8	P $2_1 \ 3$	FeSi
MgPt_3 [205]	tP4	P $4/m \ m \ m$	evtl. AuCu
MgPt_3 [15]	cP4	P $m \ \bar{3} \ m$	evtl. AuCu_3
MgPt_7 [15]	cF32	F $m \ \bar{3} \ m$	CuPt_7 [131]
(Pt)	cF4	F $m \ \bar{3} \ m$	Cu

Zur Struktur von MgPt_3

Eine bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellte Probe, die Magnesium und Platin im Stoffmengenverhältnis 1 : 2,52 enthält, zeigt auf Röntgenbeugungsaufnahmen neben den Reflexen von MgPt (s. u.) solche einer entsprechend Pt-reicheren Phase. Diese Reflexe lassen sich vollständig kubisch indizieren; der Gitterparameter wird im Rahmen einer Rietveld-Anpassung zu $a = 391,65(1) \text{ pm}$ verfeinert. Demnach ist bei der gewählten Synthesetemperatur die von Bronger und Klemm [15] beobachtete Phase der abgeschätzten Zusammensetzung MgPt_3 vom AuCu_3 -Typ stabil.

8.2 Die Struktur von MgPt zwischen AuCu- und CsCl-Typ

Thermoanalytische Untersuchung

Bei der DSC-Untersuchung eines nach der Iod-Methode bei 550 °C hergestellten Präparats mit äquiatomarer Zusammensetzung ist beim Aufheizen bis 1200 °C kein thermochemischer Effekt zu detektieren. Eine Phasenumwandlung von MgPt innerhalb dieses Temperatur-bereichs erscheint damit unwahrscheinlich.

Strukturbestimmung

Die zehn auf einer Guinier-Aufnahme für MgPt mit $2\theta < 70^\circ$ (Cu $K\alpha_1$) beobachteten Reflexe wurden vollständig tetragonal indiziert, die Gitterparameter zu $a = 295,5(1)$ pm und $c = 351,7(2)$ pm verfeinert. Dass die Phase bei einer Formeleinheit in der Elementarzelle im HgMn-Typ (zur Benennung siehe Diskussion) kristallisiert, wurde aus einem Vergleich mit Literaturdaten [12] geschlossen. Die unauffälligen Werte für die isotropen Auslenkungsparameter der Atome, die bei einer Rietveld-Anpassung (Abbildung und Tabelle 10.10 sowie Tabellen 8.2 - 4) ermittelt wurden, deuten darauf hin, dass keine der beiden kristallographisch verschiedenen Atomlagen eine erhebliche Gemischt- oder Unterbesetzung aufweist.

Diskussion

MgPt kristallisiert im HgMn-Strukturtyp und zumindest zwischen 550 und 1200 °C nicht in dem von Stadelmaier und Hardy berichteten FeSi-Typ [205].

Sowohl in der Struktur von HgMn als auch in der von AuCu bei entsprechender Aufstellung belegen die Atome der einen Sorte den Ursprung, die der anderen die Raummitte der tetragonalen Elementarzelle. Der wesentliche Unterschied liegt im Achsverhältnis: bei der hier gewählten Aufstellung in der zweiatomigen Elementarzelle hat das c/a -Verhältnis beim idealen AuCu-Typ den Wert $\sqrt{2}$. Alle Atome sind regulär kuboktaedrisch von 4 gleichartigen und 8 der anderen Atomsorte umgeben (Abbildung 8.1 rechts). Phasen mit noch größeren Achsverhältnissen sind nicht bekannt [12], da ein noch höherer c/a -Wert dazu führt, dass homonukleare Kontakte (für beide Atomsorten) zu den kürzesten auftretenden Abständen werden (siehe Abbildung 8.2).

In HgMn selbst ist Betrag von c/a nur wenig größer als eins, so dass dessen Struktur als leicht tetragonal gedehnte CsCl-Variante aufzufassen ist (Koordinationszahl annähernd $8 + 6$, Abbildung 8.1 links und Abbildung 8.2).

Tabelle 8.2: Daten zur Kristallstrukturbestimmung für MgPt

<i>Verfeinerung der Strukturdaten</i>	
Summenformel	MgPt
Strukturtyp	HgMn/ AuCu-Typ
Raumgruppentyp (Nr.)	P 4/m m m (123)
Z	1
a [pm]	295,819(4)
c [pm]	350,629(7)
V [10 ⁶ pm ³]	30,683
molare Masse pro Formeleinheit [g mol ⁻¹]	219,39
$\rho_{\text{rö}}$ [g cm ⁻³]	11,87
R _B	0,037
<i>Messparameter</i>	
Diffraktometertyp	Philips X'Pert-MPD
Röntgenstrahlung	Cu K α
Messbereich [°]	10,015-89,995
Schrittweite in 2 θ [°]	0,030
Messmodus	kontinuierlich
Messzeit pro Intervall [s]	3
Temperatur	Raumtemperatur
<i>Strukturlösung und Rietveld-Anpassung</i>	
Programm zur Datenaufbereitung	DIFFRAKT
Strukturlösung	durch Vergleich
Rietveld-Programm	X'Pert Plus
Untergrundanpassung	Polynom 4. Grades
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Anzahl der Reflexe	14
verfeinerte Parameter insgesamt	15
davon Orts- und Auslenkungsparameter für MgPt	2
R _P	0,096
wR _P	0,134
statistisch erwarteter wR _P	0,065
χ^2	4,2

Tabelle 8.3: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter der Atome für MgPt

Atom	Lage ^{a)}	x	y	z	B _{iso} [10 ⁴ pm ²]
Mg1	1a	0	0	0	1,02(3)
Pt1	1d	1/2	1/2	1/2	0,55(3)

a) Wyckoff-Notation

Tabelle 8.4: Interatomare Abstände kleiner 400 pm für MgPt in pm

Mg1	-	Pt1	272,927(3)	8x	Pt1	-	Mg1	272,927(3)	8x
	-	Mg1	295,818(4)	4x		-	Pt1	295,818(4)	4x
	-	Mg1	350,629(7)	2x			Pt1	350,629(7)	2x

Tendenziell werden die Phasen mit großen Achsverhältnissen als dem AuCu-Typ zugehörig, diejenigen mit kleineren als HgMn-Typ-Phasen bezeichnet [12]. MgPt liegt mit einem c/a -Wert von 1,19 zwischen den beiden ausgezeichneten Fällen. Die Atome sind quaderförmig in Abständen von $d = (a^2/2 + c^2/4)^{1/2} = 272,927(3)$ pm von acht ungleichnamigen Nachbarn umgeben. Weiterhin bestehen relativ enge homoatomare Kontakte zu vier und weiteren zwei Atomen in Entfernungen, die den Gitterparametern in a - bzw. c -Richtung entsprechen (vgl. Abbildung 8.2).

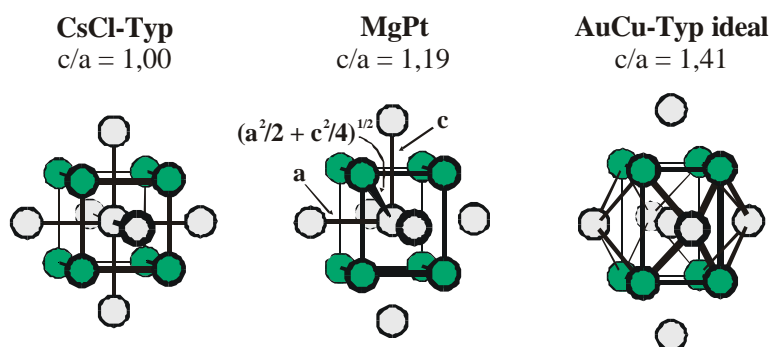


Abbildung 8.1: Die Struktur von MgPt zwischen CsCl- und AuCu-Typ

Die Werte der Achsverhältnisse für die Vielzahl der in der beschriebenen Weise tetragonal kristallisierenden Phasen überstreichen den gesamten in Abbildung 8.2 in weiß gekennzeichneten Bereich (linke Grenze: $c/a = \sqrt{2/3} = 0,816...$; ausgewählte Beispiele [12] und insbesondere die in Abbildung 8.1 gezeigten Vertreter sind eingetragen).

Die in rot und blau eingezeichneten Kurven markieren die Länge der homo- und heteronuklearen interatomaren Abstände in einer Phase mit dem konstanten Volumen der Elementarzelle von MgPt bei unterschiedlichen c/a -Verhältnissen.

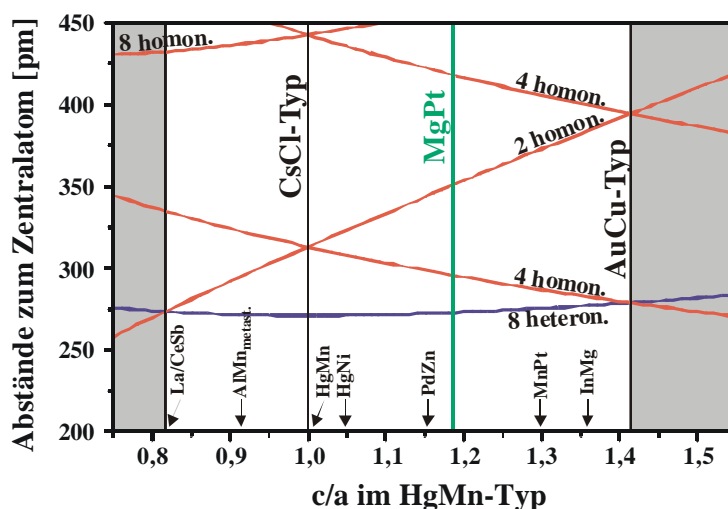


Abbildung 8.2: Koordinationsverhältnisse bei variablen Achsverhältnissen

9 Strukturchemie palladiumreicher intermetallischer Phasen

9.1 Übersicht

Palladium reagiert mit nahezu allen Metallen und Halbmetallen bei geeigneter Aktivierung unter Bildung stabiler binärer Phasen. Nach gegenwärtigem Kenntnisstand wird nur mit den Alkalimetallen (Lithium ausgenommen) keinerlei Verbindungsbildung oder nennenswerte wechselseitige Löslichkeit beobachtet.

Alle Elemente der 8. Nebengruppe des Periodensystems bilden mit Pd lückenlose Mischkristallreihen, die Vertreter der Chromgruppe sind bei geeigneten Bedingungen noch zu mehr als 40 at.-% in Palladium löslich [13]. Praktisch sämtliche Übergangsmetalle zeigen (bei hohen Temperaturen) zumindest eine erhebliche Löslichkeit in fcc-Pd (z. B. Sc, Zr und Ta zu jeweils 15 %, Zn zu 20 %; unzureichende Daten für Pd - Ru/Os). Bei ausgeglicheneren Stoffmengenverhältnissen bildet Palladium mit den valenzelektronenarmen Übergangsmetallen Verbindungen definierter Zusammensetzung und großer thermodynamischer Stabilität [206], die zumeist in relativ einfachen Strukturtypen kristallisieren.

Als deutlich facettenreicher erweist sich die Strukturchemie bei einem Hauptgruppenelement als Legierungspartner. Insbesondere in den nach der Stellung der beteiligten Elemente als messingartig zu bezeichnenden Systemen [207] wird in den palladiumreichen Zustandsgebieten die Ausbildung mehrerer diskreter Phasen zum Teil nur wenig voneinander verschiedener Zusammensetzung beobachtet, die in Strukturen vergleichsweise niedriger Symmetrie kristallisieren (z. B. Ga-Pd - Kapitel 5, Ge-Pd [132] oder Pd-Sb [208]).

Tabelle 9.1: Strukturtypen, in denen die von Pd mit Elementen der 1. -6. Hauptgruppe (HG) gebildeten MPd_2 -Phasen oder Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung (kursiv) kristallisieren*. Koordinationszahl [144] für das M-Atom in Klammern

1. HG	2. HG	3. HG	4. HG	5. HG	6. HG
LiPd ₂ (9,5)**	MoSi₂ (8)	FeS ₂ (6)	- - -	- - -	Ag ₂ O (4)
- - -	Co ₂ Si (10)	Co₂Si (10)	Fe ₂ P (9)	<i>P₃Pd₇</i> (8)	<i>Pd₁₆S₇</i> (5,1)
- - -	Cu ₂ Mg (12)	Co ₂ Si (10)	Fe ₂ P (9)	AsPd ₂ (8,5)	<i>Pd₇Se₄</i> (5,5)
- - -	Cu ₂ Mg (12)	Co ₂ Si (10)	Co ₂ Si (10)	AsPd ₂ (8,5)	<i>Pd₉Te₄</i> (8,8)
- - -	Cu ₂ Mg (12)	Co ₂ Si (10)	<i>Ge₃Ni₅</i> (8,7)	<i>Bi₂Pd₅</i> (10,5)	- - -

*: Teilweise sind je nach Temperatur Phasen unterschiedlicher Struktur stabil.

**: Strukturvorschlag [209] mit Besetzungs-Fehlordnung einer Atomlage

In Tabelle 9.1 sind die Strukturtypen zusammengestellt, in denen die bekannten MPd₂-Phasen kristallisieren; die im Rahmen dieser Arbeit neu charakterisierten Phasen sind fett markiert. Bei einer Analyse der für die Atome der Minoritätskomponente realisierten Koordinations-zahlen lässt sich ein Trend erkennen, der dem ihrer Atomradien folgt: innerhalb einer Periode nehmen tendenziell die Koordinationszahl wie das Atomvolumen von links nach rechts ab, innerhalb einer Gruppe von oben nach unten zu.

Die Zusammensetzungen der palladiumreichsten binären Phasen, die mit den Elementen der 1. bis 6. Hauptgruppe des Periodensystems gebildet werden, sind unter Angabe ihrer Festkörperstruktur in Tabelle 9.2 aufgelistet. Mit den schwereren Alkalimetallen erfolgt keine Legierungsbildung, Verbindungen mit Kohlenstoff und Stickstoff sind nicht bekannt; über das System At-Pd ist nicht berichtet worden.

Tabelle 9.2: Pd-reichste Phasen in den Systemen mit Elementen der 1.-6. Hauptgruppe; Strukturtyp bei Isotypie in Klammern angegeben, neu charakterisierte Phasen fett gedruckt

1. HG	2. HG	3. HG	4. HG	5. HG	6. HG
LiPd ₂	BePd₃ (BRe ₃)	BPd ₃ (CFe ₃)	- - -	- - -	OPd ₂ (Ag ₂ O)
- - -	MgPd₃ (Al ₃ Zr)	AlPd₅	Pd ₉ Si ₂	P ₂ Pd ₁₅	Pd ₄ S (Pd ₄ Se)
- - -	CaPd ₅ (CaCu ₅)	Ga₅Pd₁₃	GePd ₅ (AsPd ₅)	AsPd ₅	Pd ₄ Se
- - -	Pd ₅ Sr (CaCu ₅)	InPd ₃ (In?)	Pd ₃ Sn (AuCu ₃)	Pd ₂₀ Sb ₇	Pd ₁₀ Te ₃
- - -	BaPd ₅ (CaCu ₅)	Pd ₃ Tl (Al ₃ Ti)	PbPd ₃ (AuCu ₃)	Bi ₃ Pd ₈ (Pd ₈ Sb ₃)	- - -

Über die große Bildungsenthalpie der Legierungen zwischen Palladium und elektropositiven Hauptgruppenelementen im Zusammenhang mit deren stark negativem Bildungsvolumen ist mehrfach berichtet worden (z. B. [9-11,142]).

9.2 Zur Rolle der Valenzelektronenkonzentration

Obwohl die herausragende Bedeutung der Valenzelektronenkonzentration für die Struktur- bildung intermetallischer, insbesondere messingähnlicher Phasen [189,210,211] schon vor langer Zeit erkannt worden ist, fehlt bis heute eine allgemeine, umfassende theoretische Interpretation des Zusammenhangs zwischen der Valenzelektronenkonzentration von Legierungen und den Zusammensetzungen und Strukturen der sich in ihnen bildenden Phasen [212,213].

Ein empirischer Ansatz zum Verständnis besteht in der systematischen Untersuchung des Auftretens unterschiedlicher Strukturtypen in verschiedenen Systemen sowie deren (geo- metrischer) Analyse [154,214-217]. Bandstrukturechnungen können zwar mehrere für eine bestimmte Zusammensetzung mögliche Strukturmodelle getrennt voneinander optimieren und ihre Stabilitäten gegeneinander abschätzen, nicht jedoch voraussetzungsfrei die tatsächlich ausgebildete Kristallstruktur vorhersagen.

Tabelle 9.3 gibt einen Überblick darüber, mit welchen Hauptgruppenelementen als Minder- heitskomponente die 4d-Metalle Ruthenium, Rhodium und Palladium Phasen mit einer Kristallstruktur vom Co_2Si - bzw. Ge_3Rh_5 -Typ bilden. Bemerkenswert ist, dass der Ge_3Rh_5 -Typ nur in Systemen beobachtet worden ist, in denen auch der Co_2Si -Typ auftritt. Eine Analyse zeigt, dass elektronische Effekte eine dominierende Rolle bei der Phasenbildung spielen müssen:

- Palladium bildet mit allen Metallen der dritten Hauptgruppe Phasen vom Co_2Si -Typ, obwohl z. B. Thallium einen um fast 30 pm größeren Atomradius als Aluminium hat [117].
- Tendenziell werden diese Strukturtypen zwischen dem an d-Elektronen reicheren Übergangs- metall und dem an p-Elektronen ärmeren Hauptgruppenelement gebildet. Allerdings ist bei den Phasen z. B. der Reihe Ru_2P (d^8/p^3) - Rh_2Si (d^9/p^2) - Pd_2Al (d^{10}/p^1) die Valenzelektronen- summe nicht konstant (Benennung der Phasen ausnahmsweise nicht alphabetisch).

Tabelle 9.3: Phasen vom Co_2Si - bzw. Ge_3Rh_5 -Typ in ausgewählten binären Systemen

mit der Majoritäts- komponente (rechts)	Ru (d^8)				Rh (d^9)				Pd (d^{10})			
wird der Co_2Si- Typ gebildet im System mit	- - - - -	Si	P	- - - - -	- - - - -	Si	- - -	Mg	Al	- - - - -	- - - - -	- - - - -
	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	Ge	As	- - -	Ga	- - - - -	- - - - -	- - - - -
	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	Sn	Sb	- - -	In	Sn	- - -	- - -
	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - -	Tl	- - - - -	- - - - -	- - - - -
der Minoritäts- komponente (Kästchen)	p^0	p^1	p^2	p^3	p^0	p^1	p^2	p^3	p^0	p^1	p^2	p^3
wird der Ge_3Rh_5- Typ gebildet im System mit	- - - - -	Si	- - -	- - - - -	- - - - -	Si	- - -	Mg	Al	- - - - -	- - - - -	- - - - -
	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	Ge	- - -	- - -	Ga	- - - - -	- - - - -	- - - - -
	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - -	In	- - - - -	- - - - -	- - - - -
	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - -	- - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -

9.3 Die Strukturchemie des Co_2Si -Typs als Ordnungsvariante der kubisch-dichtesten Kugelpackung

Einleitung

Mehrere hundert binäre und ternäre Phasen kristallisieren im Co_2Si - / PbCl_2 -Typ (Bezeichnung variiert in der Literatur), wobei die Bandbreite der Elementkombinationen, die AB_2 -Phasen unter Annahme dieses Strukturtyps bilden, sehr groß ist. Neben Halogeniden und Chalkogeniden ist von einer Vielzahl intermetallischer Phasen sowie Hydriden, Boriden, Carbiden und Phosphiden mit PbCl_2 -Struktur berichtet worden.

Die Eintragung aller Vertreter in ein geeignetes Strukturfelddiagramm (Abbildung 9.1 zeigt die vereinfachende Nachbildung einer von Jeitschko gewählten Darstellung [191,193]) offenbart, dass dieser Strukturtyp sehr flexibel in Bezug auf die Achsverhältnisse der orthorhombischen Elementarzelle ist. Das Strukturfelddiagramm ist allerdings nicht quasi-kontinuierlich belegt: verschiedene Substanzklassen kristallisieren in Bereichen eng umgrenzter Verhältnisse der Gitterparameter untereinander. Diese Untergruppen des Strukturtyps unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Kristallchemie erheblich; so sind beispielsweise die Atome der Minderheitskomponente primär 10- (Co_2Si), 9- (Co_2P), 7- (PbCl_2) oder 5-fach (SbSI) koordiniert [192].

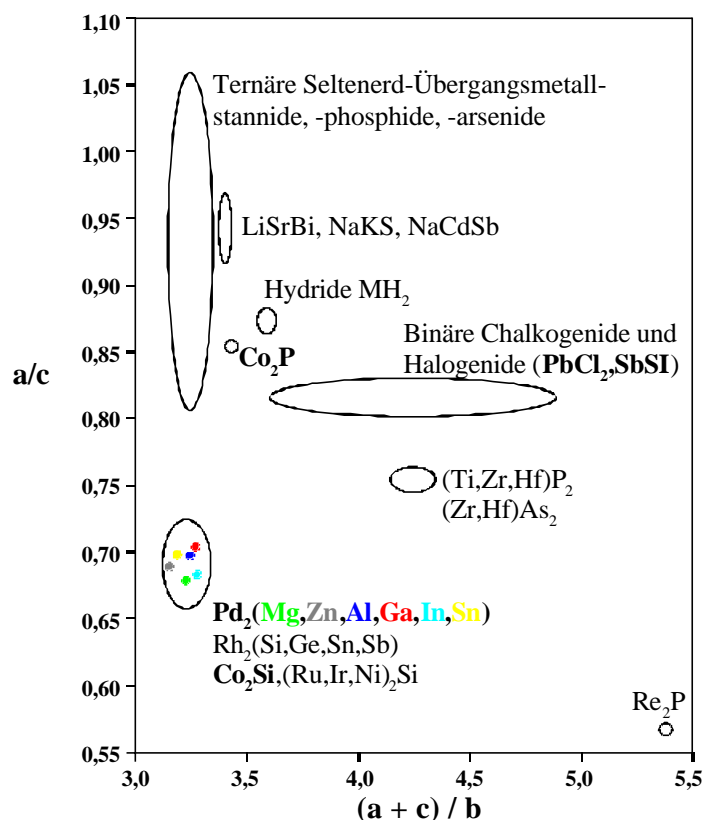


Abbildung 9.1: Strukturfelddiagramm des Co_2Si - / PbCl_2 -Typs nach Jeitschko und Altmeyer [193]; palladiumreiche Phasen sind farbig markiert

Analog MgPd₂ (Kapitel 7.3) wurden auch alle anderen bekannten palladiumreichen im Co₂Si-Typ kristallisierenden Phasen (mit Ausnahme von Pd₂Tl) hergestellt und röntgenographisch untersucht. Die nach der Rietveld-Methode verfeinerten Gitterparameter sind in Tabelle 9.4 zusammengestellt, die eng benachbarte Lage der Phasen im Strukturfelddiagramm nach Jeitschko ist in Abbildung 9.1 bunt hervorgehoben. In allen sechs Fällen zeigt sich eine stark negative Abweichung von der Zens'schen Regel. Wie auch bei den Phasen vom Ge₃Rh₅-Typ (Kapitel 7.2) ist der Effekt für die magnesiumhaltige Phase am größten.

Tabelle 9.4: Verfeinerte Gitterparameter palladiumreicher Phasen vom Co₂Si-Typ; dem Volumen der Elementarzelle ist der nach einer Additivität der Atomvolumina berechnete Wert (V_{Zens}) gegenübergestellt; Atomvolumina wurden aus den Elementstrukturen berechnet ([12]; Wert für β -Zinn)

Phase	a [pm]	b [pm]	c [pm]	$V_{\text{real}} [10^6 \text{ pm}^3]$	$V_{\text{Zens}} [10^6 \text{ pm}^3]$	Differenz
Pd ₂ Sn	564,74(1)	431,07(1)	809,45(2)	197,1	225,3	- 12,5 %
InPd ₂	560,96(2)	421,86(2)	821,46(3)	194,4	221,2	- 12,1 %
MgPd ₂	544,21(2)	416,73(2)	801,29(3)	181,7	210,7	- 13,8 %
GaPd ₂	548,09(1)	405,52(1)	778,41(2)	173,0	181,2	- 4,5 %
Pd ₂ Zn	532,87(1)	414,68(1)	773,95(1)	171,0	179,1	- 4,5 %
AlPd ₂	541,01(1)	405,51(1)	776,06(1)	170,3	184,2	-7,5 %

Auf den Bezug zwischen der Struktur derjenigen Gruppe von PbCl₂-Typ-Phasen (Raumgruppe Pnma), die mit TiNiSi [218] isotyp sind, und dem CeCu₂-Typ höherer Symmetrie (Raumgruppe Imma) ist bereits hingewiesen worden [219].

Am Beispiel von Ga_{1-x}Pd_{2+x} wird im Folgenden der topologische Bezug der Phasen vom Co₂Si-Typ zur kubisch-dichtesten Kugelpackung / dem Cu-Typ herausgearbeitet, auf den schon bei der Diskussion der Kristallstruktur von MgPd₂ (Kapitel 7.3) aufmerksam gemacht worden ist.

Einfluss der Zusammensetzung auf die Kristallstruktur von Co₂Si-Typ Ga_{1-x}Pd_{2+x}

Im Gegensatz zu den sich bei niedrigeren Temperaturen aus ihm ausscheidenden Verbindungen weist das im Co₂Si-Typ kristallisierende Ga_{1-x}Pd_{2+x} insbesondere bei etwa 1000 °C ein breites Homogenitätsgebiet auf. Auf der galliumreichen Seite ist es bei 1030 °C bis $x = -0,05$ stabil, sein maximaler Palladiumgehalt übertrifft mit $x = 0,24$ bei ca. 900 °C auch den von Ga₅Pd₁₃ (Abbildung 5.5).

Um den Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und strukturellen Aspekten für Ga_{1-x}Pd_{2+x} zu untersuchen, wurden zuvor bei 600 °C hergestellte Proben von GaPd₂ ($x = 0$), der drei

Verbindungen Ga_3Pd_7 , Ga_2Pd_5 und $\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$ (d.h. $x \sim 0,10 / 0,14 / 0,17$) sowie einer noch palladiumreicheren Legierung ($x \sim 0,22$), die neben $\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$ im Einklang mit dem Phasendiagramm auch erhebliche Anteile $\text{Ga}_x\text{Pd}_{1-x}$ enthielt, in evakuierten Quarzglasampullen für 30 Minuten auf 980°C erhitzt und anschließend in Wasser abgeschreckt. Bei den vier erstgenannten Präparaten zeigen die von den Substanzen angefertigten Röntgenpulverdiffraktogramme ausschließlich die scharfen Reflexe der Co_2Si -Typ-Struktur (Abbildung 9.2 zeigt zum Beispiel eine Rietveld-Anpassung für die aus $\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$ hergestellte Probe), die palladiumreichste Probe enthielt zusätzlich auch $\text{Ga}_x\text{Pd}_{1-x}$ -Randlösungsphase.

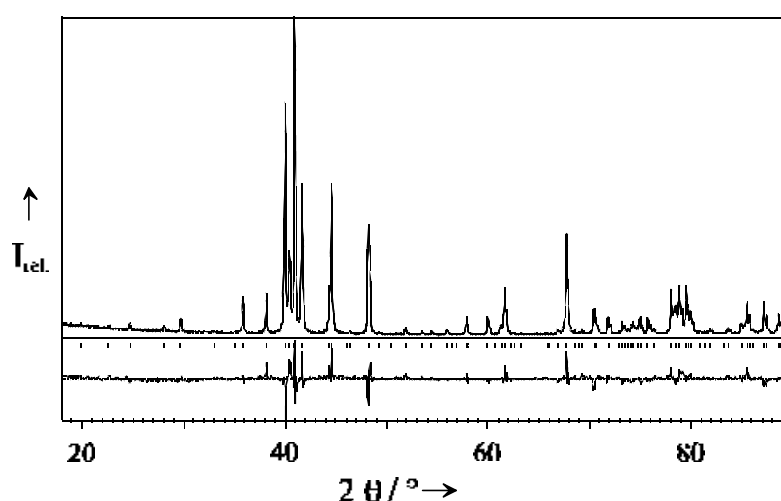


Abbildung 9.2: Rietveld-Anpassung für die von 980°C abgeschreckte Probe $\text{Ga}_{0,83}\text{Pd}_{2,17}$

Die Strukturverfeinerungen über Rietveld-Profilanpassungen (Gitterparameter, Lageparameter sowie ausgewählte interatomare Abstände werden in den Tabellen 9.5 - 9.7 wiedergegeben) zeigen deutlich eine partielle Substitution von Ga durch Pd auf der einzigen Ga-Lage, während kein Ga auf den Pd-Positionen zu lokalisieren ist. Die verfeinerten Besetzungsfaktoren spiegeln im Rahmen der Standardabweichung [51] die Gesamtzusammensetzungen der Proben wider, die der Phase in Koexistenz mit (Pd)-Mischkristall berechnet sich zu $\text{Ga}_{0,82}\text{Pd}_{2,18(5)}$.

Abbildung 9.3 zeigt die Struktur der Phase in Projektion auf die ac -Ebene, wobei im rechten Bild der Bezug zu der einer entsprechenden fcc-Randlösungsphase durch die eingezeichneten Verbindungslinien deutlich gemacht wird. Bei idealisierter Anordnung der Atome und statistischer Besetzung der Atomlagen bilden sie die Kanten der kubischen Elementarzelle. Für die Gitterparameter gilt: $a_{\text{fcc}} \sim \sqrt{2}/2 a \sim b \sim \sqrt{2}/3 c$.

In beiden Teilen der Abbildung ist die Koordination der Atome der Minderheitskomponente in Form vierfach überkappter trigonaler Prismen hervorgehoben. Zwei deutlich weiter entfernte Ga-Atome in $\pm 1/2 b$ aus der benachbarten, in der Höhe versetzten Schicht aus kantenverknüpften Kolumnen trigonaler Prismen (linkes Bild) ergänzen die Koordinations-

sphäre zu einem stark verzerrten Kuboktaeder. Beide kristallographisch verschiedenen Pd-Atome sind von fünf Ga und acht Pd umgeben, wobei - wie bei der Beschreibung sehr ähnlicher Struktur motive in den vorangegangenen Kapiteln bereits mehrfach erläutert - der Kontakt zwischen Pd1 und Pd2 entlang der Stirnseiten der sich gegenüberstehenden Prismen derjenige ist, der die Koordinationssphäre dieser Atome wechselseitig von 12 auf 13 erhöht und der bei einer Idealisierung der Struktur zu einem statistischen Mischkristall um den Faktor $\sqrt{2}$ größer als die zwölf kürzesten Abstände wäre (rechtes Bild).

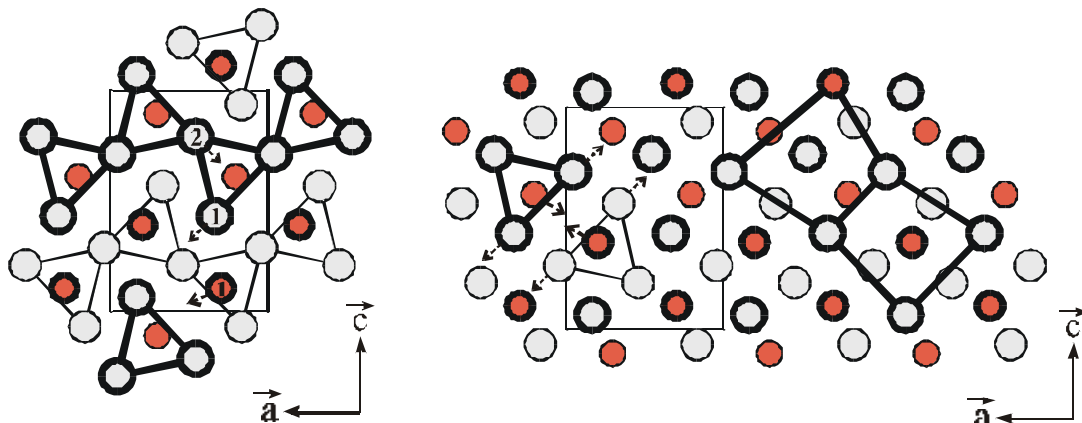


Abbildung 9.3: Struktur des im Co_2Si -Typ kristallisierenden $\text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$; die Pfeile deuten die Veränderung der Lageparameter mit steigendem Pd-Gehalt an.

Bei der Analyse der Ergebnisse im Einzelnen lassen sich folgende systematischen Entwicklungen mit zunehmendem Palladiumgehalt erkennen:

- Das Volumen der Elementarzelle nimmt stetig zu (Tabelle 9.5). Dies steht im Einklang damit, dass Ga im (Pd)-Mischkristall das geringere partielle Atomvolumen der Legierungspartner hat [142].
- Der kürzeste Ga-Ga-Abstand schrumpft kontinuierlich (Tabelle 9.7). Hierdurch nähert sich die ursprüngliche 10 + 2-Koordination der Atome auf der Ga1-Lage einer kuboktaedrischen in den Pd-reichen Präparaten an.
- Der Pd1-Pd2-Abstand entlang der Prismenvorderseiten wird zunehmend größer (Tabelle 9.7). Folglich sind diese Atome in den Legierungen mit den geringsten Ga-Gehalten eher 12 + 1-fach als 13-fach umgeben.

Die Struktur vom Co_2Si -Typ und die kubisch-dichteste Atompäckung sind derart verknüpft, dass kleine Änderungen der Gitterparameter von $\text{Ga}_{1-x}\text{Pd}_{2+x}$ bei gleichbleibender Dichte und Verrückungen der Atome innerhalb der Elementarzelle um weniger als 50 pm ausreichen, die ausdifferenzierte Struktur vom Co_2Si -Typ in die einer unverzerrten, fcc-ähnlichen zu überführen. Die Lageparameter für die tatsächlich realisierten Strukturen und eine hypothetische unverzerrte sind in Tabelle 9.6 aufgeführt.

Nach dieser Analyse stellt Ga_{1-x}Pd_{2+x} mit seinem breiten Homogenitätsgebiet ein gutes Beispiel dafür dar, wie die Entwicklung von einer Struktur, in der kein Atom Koordinationszahl 12 aufweist hin zu einer Atomanordnung, bei der alle Atome weitaus regelmäßiger, verzerrt kuboktaedrisch umgeben sind, innerhalb des Rahmens des Co₂Si-Typs realisiert werden kann.

Tabelle 9.5: Gitterparameter und Gütwerte der Rietveld-Verfeinerungen für Proben von Ga_{1-x}Pd_{2+x}, verschiedener Zusammensetzungen, Vergleichswerte für die fcc-Randlösungsphase sind ebenfalls angegeben

	x = 0	x = 0,10	x = 0,14	x = 0,17	x _{max} ~ 0,175	Ga _x Pd _{1-x}
a [pm]	547,62(1)	544,86(2)	544,10(2)	542,61(2)	542,52(6)	2 × a _c / √2
b [pm]	405,70(1)	407,26(1)	407,13(2)	406,86(1)	406,84(5)	a _c
c [pm]	779,73(2)	782,29(3)	783,74(4)	787,84(2)	788,13(9)	3 × a _c / √2
V [10 ⁶ pm ³]	173,23	173,59	173,61	173,93	173,96	- - -
c/a	1,424	1,436	1,440	1,452	1,453	3/2
R _B	0,060	0,084	0,075	0,069	0,108	- - -

Tabelle 9.6: Lageparameter der Atome für Ga_{1-x}Pd_{2+x} und eine unverzerrte fcc-ähnliche Struktur (in Pnma-Koordinaten umgerechnet)

	x = 0	x = 0,10	x = 0,14	x = 0,17	idealisiert _{fcc-ähnlich}
x (Ga1)	0,2928(9)	0,311(1)	0,316(2)	0,3224(9)	3/8
y (Ga1)	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
z (Ga1)	0,1086(6)	0,1022(8)	0,101(1)	0,0989(6)	1/12
x (Pd1)	0,3329(6)	0,3378(8)	0,339(1)	0,3402(6)	3/8
y (Pd1)	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
z (Pd1)	0,4350(5)	0,4310(6)	0,4322(9)	0,4318(5)	5/12
x (Pd2)	0,4570(6)	0,4548(7)	0,449(1)	0,4471(6)	3/8
y (Pd2)	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
z (Pd2)	0,7900(4)	0,7831(5)	0,7817(7)	0,7794(4)	9/12

Tabelle 9.7: Ausgewählte interatomare Abstände in pm

	x = 0	x = 0,10	x = 0,14	x = 0,17	Ga _x Pd _{1-x}
d _{Ga-Ga} min.	348,3(6)	330,7(7)	326,5(9)	320,6(5)	a _c /√2
d _{Ga-Pd} min.	253,4(4)	256,5(4)	257,0(7)	257,3(3)	a _c /√2
d _{Pd-Pd} min.	280,8(5)	277,3(5)	276,5(9)	275,2(4)	a _c /√2
d _{Pd1-Pd2} (13ter Abstand für Pd)	297,2(5)	305,9(6)	308,7(9)	311,9(5)	a _c

9.4 Beschreibung palladiumreicher Phasen über dicht gepackte Atomschichten mit ABC-Stapelabfolge

Alle palladiumreichen Phasen ($x_{\text{Pd}} > 0,6$) der binären Systeme mit Magnesium, Aluminium und Gallium als Legierungspartner des Übergangsmetalls können als Ordnungsvarianten einer kubisch-dichtesten Atomanordnung aufgefasst werden. Während diese Eigenschaft nur für MgPd_3 (Al_3Zr -Struktur) offensichtlich ist, wurde der enge Bezug der Kristallstrukturen der anderen Phasen zu jener vom Cu-Typ in den vorangegangenen Kapiteln daran aufgezeigt, dass sich die Parameter der Elementarzellen als Linearkombinationen der Basis von fcc-Pd ausdrücken lassen (Abbildung 9.4). Darüber hinaus kann die Koordinationssphäre eines jeden Atoms von einer regulär kuboktaedrischen abgeleitet werden. Von zwölf abweichende Koordinationszahlen (zumeist 10 für die Atome der Minderheitskomponente bzw. 13 für Pd-Atome) wurden anhand lokaler Struktur motive erläutert - ausgehend von der Beschreibung der lokalen Umgebungen der in nur zwei prinzipiell verschiedenen Koordinationen auftretenden Hauptgruppenmetallatome.

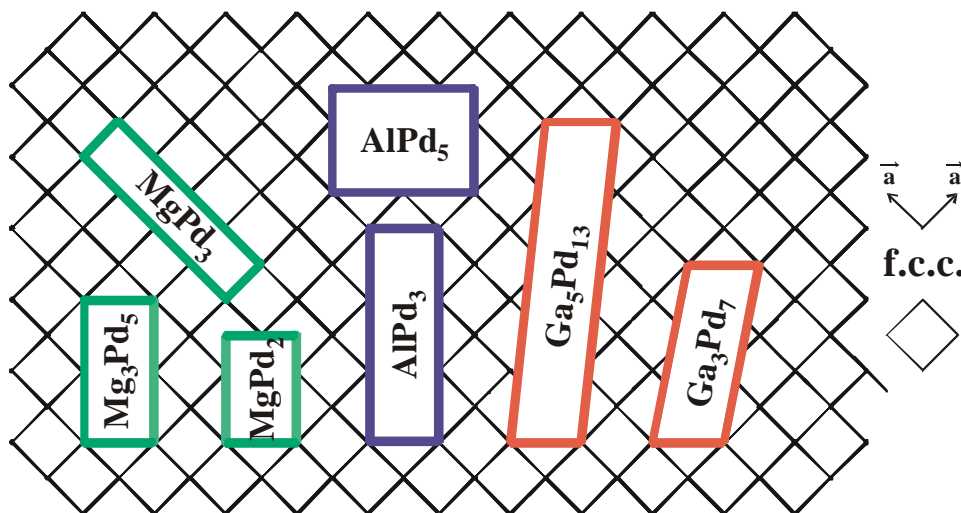


Abbildung 9.4: Schematisierter Bezug der Gitterparameter neu charakterisierter Phasen zu denen des Cu-Typs

Während die Strukturen dieser Phasen bislang in Kristallsystemen höchstmöglicher Symmetrie beschrieben worden sind, kommt bei alternativer Wahl der Elementarzelle ihre Verwandtschaft zu einer kubisch-dichtesten Atompackung deutlich zum Ausdruck: Alle palladiumreichen Phasen der angesprochenen Systeme bilden nahezu ebene, dicht gepackte Atomschichten, die wie bei der kubisch-dichtesten Kugelpackung in der Schichtabfolge ABC übereinander gestapelt sind. Dies wird im Folgenden an zwei Beispielen (Ga_3Pd_7 und AlPd_5) illustriert; die Daten für eine derartige Aufstellung der Kristallstrukturen aller bekannten palladiumreichen Phasen der Systeme Al-Pd, Ga-Pd und Mg-Pd (das triviale Beispiel MgPd_3 ausgenommen) mit $x_{\text{Pd}} > 0,6$ sind in Tabelle 9.8 zusammengestellt.

Eine dicht gepackte, quasi-hexagonale Atomschicht ist für Ga_3Pd_7 in Abbildung 9.5 dargestellt. Die etwas kleineren Bilder im unteren Teil zeigen die seitliche Ansicht mehrerer dieser identischen Schichten sowie ihre Stapelung in der dritten Raumrichtung und machen deutlich, dass diese Schichten leicht gewellt sind; die zwei gewählten Blickrichtungen sind mit Pfeilen markiert. Die oben eingezeichneten Gittervektoren der unkonventionellen Aufstellung schließen eine Fläche ein, die bei Idealisierung der Struktur (d. h. ebenen Schichten) zehn Atome beinhaltet. Hier wie in allen betrachteten Phasen umfasst die zweidimensionale Elementarzelle (nach Einebnung) genau die Anzahl von Atomen, die die primitive Elementarzelle bei konventioneller Aufstellung enthält (Ga_3Pd_7 : 20 Atome in der zentrierten monoklinen Zelle). Der rechte Teil der Abbildung zeigt den im großen Bild rechts markierten Bereich einer 1. Schicht (A) zusammen mit entsprechenden Ausschnitten aus darüber liegenden und verdeutlicht damit die Stapelabfolge ABC. Da der dritte Gittervektor nicht ganz senkrecht zur ab -Ebene orientiert ist, resultiert insgesamt eine triklinen Elementarzelle bei derartiger Beschreibung.

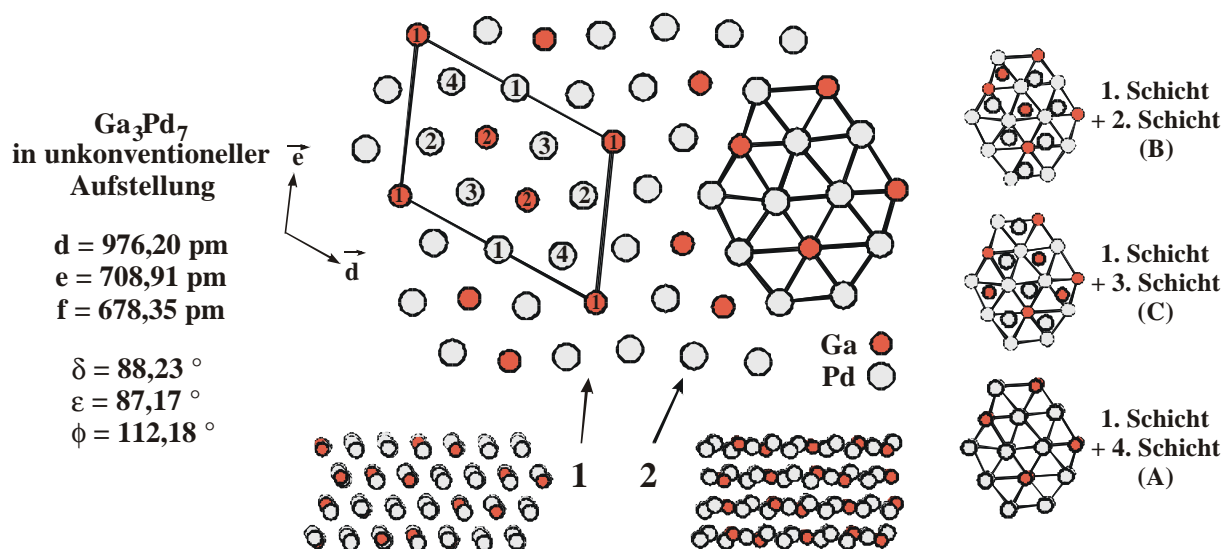


Abbildung 9.5: Ga_3Pd_7 in trikliner Aufstellung: Projektion auf (001); unten: seitlicher Blick auf die gewellten Schichten, rechts: Verdeutlichung der Stapelabfolge ABC

Die Länge des d -Vektors in einer idealisierten hexagonalen Schicht steht mit dem kürzesten interatomaren Abstand d_{\min} in der Beziehung $d = 2 \times \sqrt{3} d_{\min}$. In der triklinen Elementarzelle von Ga_3Pd_7 hat d den Betrag von 976,2 pm; in einem Mischkristall des selben mittleren Atomvolumens entspricht dies 947,7 pm, in elementarem Pd 953,1 pm [142]. Alle in der hier besprochenen Form aufgestellten Elementarzellen weisen einen derart zu charakterisierenden Gitterparameter d auf (Tabelle 9.8; zu AlPd_5 : s.u.). In den bei konventioneller Aufstellung orthorhombischen Phasen fällt der Vektor e mit der c -Achse zusammen (Abbildung 9.6). Der Betrag von f (Gittervektor in der dritten Raumrichtung) entspricht in der kubisch-dichtesten Packung dem Wert $c = \sqrt{3} \times a_{\text{fcc}}$ (hier: 678,4 pm; Mischkristall gleicher Dichte: 670,1 pm).

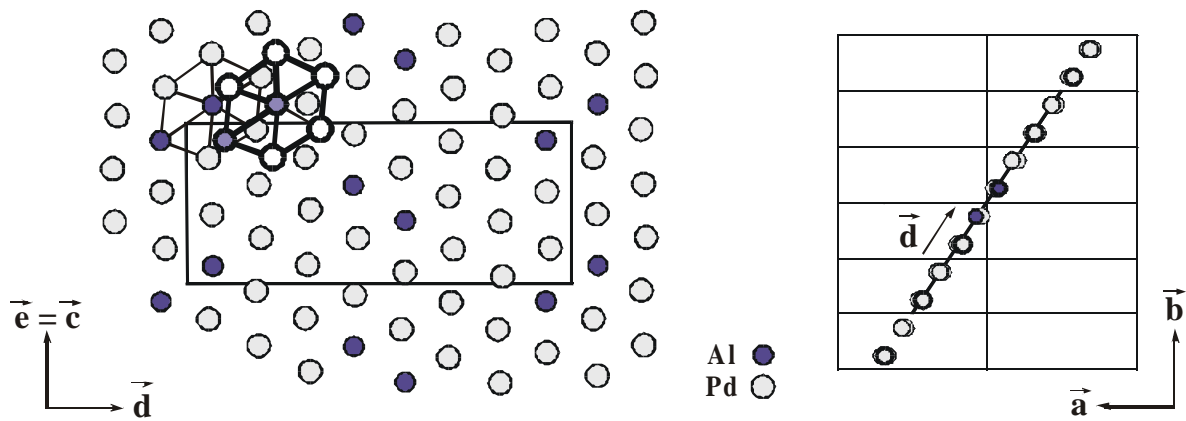


Abbildung 9.6: Elementarzelle der quasi-hexagonalen Schicht für AlPd_5 und ihre Orientierung zur orthorhombischen Zelle

Die Aufsicht auf eine dicht gepackte Schicht in AlPd_5 (links) und ihre Orientierung zur orthorhombischen Elementarzelle (rechts) zeigt Abbildung 9.6; links oben ist anhand einer quasi-hexagonalen Masche angedeutet, in welcher Weise zwei übereinander liegende Schichten zueinander orientiert sind. Dass AlPd_5 bei konventioneller Aufstellung einen doppelt so großen a -Gitterparameter hat wie die übrigen Phasen (vgl. Tabelle 4.2; I-zentrierte Aufstellung für die monoklinen Phasen), schlägt sich darin nieder, dass sich der Betrag von d in diesem Fall berechnet nach $d^2 = a^2 + 4b^2$ und nicht nach $d^2 = a^2 + 2b^2$ wie für die anderen konventionell orthorhombischen Phasen. In ähnlicher Weise ist zu erklären, dass die Identität in der dritten Raumrichtung erst nach der Stapelabfolge $\text{ABCA}'\text{B}'\text{C}'$ (abzuleiten aus Abbildung 9.6, links) erreicht wird.

Tabelle 9.8: Elementarzellen der Pd-reichen Phasen in den drei Systemen Al-Pd, Ga-Pd und Mg-Pd (ohne MgPd_3) bei Beschreibung der Strukturen über identische quasi-hexagonale Atomschichten

Phase	Atome *	Stapel-abfolge	d [pm]	e [pm]	f [pm]	d [°]	e [°]	f [°]
Al_3Pd_5 ^[112]	16	ABC	969,8	1045,4	671,8	90	93,3	90
AlPd_2 **	12	ABC	974,9	776,1	676,1	90	93,2	90
Al_2Pd_5 **	28	ABC	970,7	1838,9	674,0	90	93,0	90
AlPd_3	24	ABC	970,8	1578,5	673,9	90	92,9	90
AlPd_5	24	$\text{ABCA}'\text{B}'\text{C}'$	1925,5	808,4	$2 \times 668,7$	90	92,9	90
Ga_3Pd_5 ^[148]	16	ABC	969	1049	674	90	93	90
GaPd_2 **	12	ABC	978,8	778,3	681,4	90	92,5	90
Ga_3Pd_7	10	ABC	976,2	708,9	678,4	88,2	180 - 92,8	112,1
Ga_2Pd_5 **	28	ABC	976,3	1839,2	677,9	90	92,9	90
$\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$	18	ABC	975,7	1229,3	677,6	85,7	92,9	75,1
Mg_3Pd_5	15	ABC	985,1	1057,5	680,2	90	93,9	90
MgPd_2	12	ABC	995,4	801,3	685,4	90	94,3	90

* : Anzahl der Atome in der „zweidimensionalen“ Elementarzelle (gewellten Schicht)

** : nach Ergebnissen eigener Rietveld-Verfeinerungen

10 Anhang

Abbildung und Tabelle 10.1: AlPd₃ Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm Bragg-Orte, berechnete und beobachtete Reflexintensitäten	Seite 124
Abbildung und Tabelle 10.2: AlPd₅ Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm Bragg-Orte, berechnete und beobachtete Reflexintensitäten	Seite 127
Abbildung und Tabelle 10.3: Ga₃Pd₇ Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm Bragg-Orte, berechnete und beobachtete Reflexintensitäten	Seite 130
Abbildung und Tabelle 10.4: Ga₅Pd₁₃ Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm Bragg-Orte, berechnete und beobachtete Reflexintensitäten	Seite 133
Abbildung und Tabelle 10.5: BePd₂ Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm Bragg-Orte, berechnete und beobachtete Reflexintensitäten	Seite 137
Abbildung und Tabelle 10.6: BePd₃ Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm Bragg-Orte, berechnete und beobachtete Reflexintensitäten	Seite 138
Abbildung und Tabelle 10.7: Mg₃Pd₅ Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm Bragg-Orte, berechnete und beobachtete Reflexintensitäten	Seite 140
Abbildung und Tabelle 10.8: MgPd₂ Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm Bragg-Orte, berechnete und beobachtete Reflexintensitäten	Seite 142
Abbildung und Tabelle 10.9: MgPd₃ Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm Bragg-Orte, berechnete und beobachtete Reflexintensitäten	Seite 144
Abbildung und Tabelle 10.10: MgPt Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm Bragg-Orte, berechnete und beobachtete Reflexintensitäten	Seite 145

Dabei werden in den Tabellen folgende Abkürzungen verwendet:

h,k,l: Miller-Indices

2 θ : berechneter Beugungswinkel (Rietveld-Anpassung)

I_{calc.}: berechnete Reflexintensität (Rietveld-Anpassung)

I_{obs.}: beobachtete Reflexintensität (Rietveld-Anpassung)

Abbildung 10.1: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von AlPd_3 mit geringen Anteilen Al_2Pd_5 (oben); das 1,5-fach skalierte Differenzdiffraktogramm der Rietveld-Anpassung (unten); die Reflexlagen sind durch senkrechte Striche markiert (Mitte).

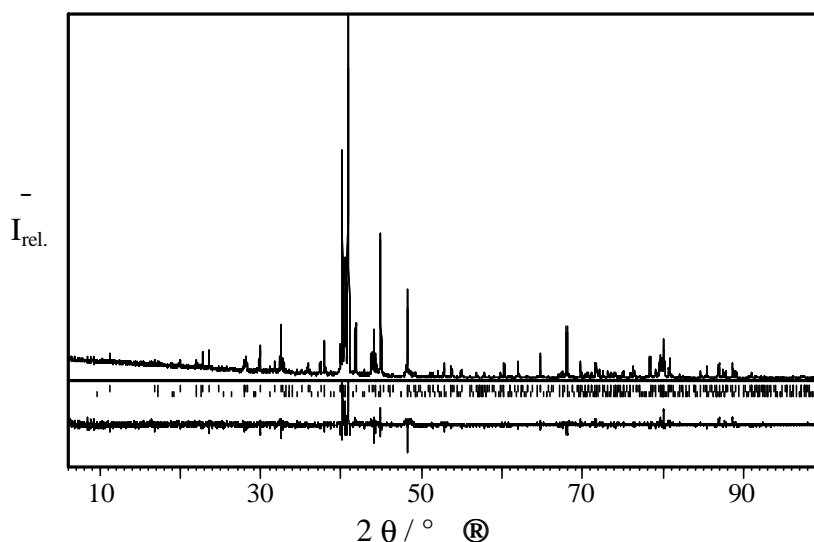


Tabelle 10.1: Bragg-Orte ($\text{Cu K}\alpha_1$) und normierte Reflexintensitäten (Rietveld-Anpassung, $\text{Pmc}2_1$, $I_{\text{obs. max.}} = 1000$) für AlPd_3

h	k	l	$2\theta / ^\circ$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	h	k	l	$2\theta / ^\circ$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
0	2	0	11,193	24	22	0	6	1	37,980	100	99
0	3	0	16,823	17	16	1	5	1	39,870	86	80
0	1	1	17,320	12	12	0	7	0	39,915	1	1
0	2	1	19,882	18	18	1	0	2	40,127	586	644
1	0	0	22,033	16	17	0	4	2	40,397	110	110
0	4	0	22,494	0	0	1	1	2	40,548	326	351
1	1	0	22,748	52	51	1	6	0	40,907	939	1000
0	3	1	23,564	56	52	1	2	2	41,789	168	177
1	2	0	24,777	0	0	0	7	1	43,414	1	1
1	3	0	27,851	31	29	1	3	2	43,795	75	79
0	4	1	27,953	28	26	0	5	2	44,047	150	142
1	1	1	28,161	44	43	1	6	1	44,341	66	64
0	5	0	28,222	7	7	2	0	0	44,938	434	430
1	2	1	29,847	76	72	2	1	0	45,323	0	0
1	4	0	31,692	34	34	0	8	0	45,920	0	0
1	3	1	32,480	149	146	1	7	0	46,056	1	1
0	5	1	32,804	43	41	2	2	0	46,461	1	1
0	0	2	33,107	4	4	1	4	2	46,486	3	3
0	1	2	33,602	3	3	0	6	2	48,205	294	279
0	6	0	34,023	1	1	2	3	0	48,312	3	4
0	2	2	35,052	5	5	2	1	1	48,507	2	2
1	4	1	35,875	34	32	0	8	1	49,074	14	13
1	5	0	36,091	5	5	1	7	1	49,204	11	11
0	3	2	37,358	38	36	2	2	1	49,590	3	3

Fortsetzung Tabelle 10.1: Reflexliste AlPd₃

h	k	l	2 q / °	I _{calc.}	I _{obs.}	h	k	l	2 q / °	I _{calc.}	I _{obs.}
1	5	2	49,779	1	1	1	11	0	69,416	1	1
2	4	0	50,818	0	0	0	0	4	69,475	0	0
0	1	3	50,952	10	9	0	1	4	69,766	55	58
2	3	1	51,356	14	13	3	0	0	69,959	1	1
1	8	0	51,491	1	1	3	1	0	70,248	2	2
0	2	3	51,997	16	16	2	1	3	70,255	7	8
0	9	0	52,061	5	5	0	2	4	70,634	23	24
0	7	2	52,796	47	42	0	8	3	70,708	1	1
1	6	2	53,599	1	1	1	7	3	70,811	12	11
0	3	3	53,706	34	33	3	2	0	71,115	0	0
2	4	1	53,758	9	9	2	2	3	71,121	13	13
2	5	0	53,915	2	2	2	9	0	71,174	5	5
1	8	1	54,405	0	0	0	12	0	71,624	52	57
0	9	1	54,954	26	24	2	7	2	71,789	39	38
0	4	3	56,038	1	1	1	11	1	71,881	13	13
1	1	3	56,156	0	0	0	3	4	72,072	29	31
2	5	1	56,743	18	18	3	3	0	72,548	3	3
2	0	2	56,940	2	2	2	3	3	72,555	28	29
1	2	3	57,135	0	0	3	1	1	72,701	3	3
1	9	0	57,194	1	1	1	10	2	73,196	33	29
2	1	2	57,264	1	1	3	2	1	73,555	5	6
2	6	0	57,542	0	0	2	9	1	73,614	22	22
0	8	2	57,770	20	17	1	0	4	73,884	3	3
1	7	2	57,885	0	0	0	12	1	74,058	21	20
2	2	2	58,231	3	3	0	4	4	74,066	3	3
0	10	0	58,367	5	4	1	1	4	74,167	3	3
1	3	3	58,742	3	2	3	4	0	74,537	2	2
0	5	3	58,946	7	6	2	4	3	74,544	1	1
2	3	2	59,820	21	20	0	11	2	74,795	2	2
1	9	1	59,920	1	1	3	3	1	74,971	14	14
2	6	1	60,258	53	54	1	2	4	75,015	6	6
1	4	3	60,948	4	4	1	8	3	75,087	28	28
0	10	1	61,060	8	8	0	9	3	75,549	2	2
2	7	0	61,650	0	0	1	12	0	75,983	2	2
2	4	2	62,002	64	60	2	8	2	76,043	18	18
0	6	3	62,385	1	1	1	3	4	76,421	46	47
1	8	2	62,594	2	2	2	10	0	76,565	4	4
0	9	2	63,097	7	7	0	5	4	76,601	3	3
1	10	0	63,164	0	0	3	4	1	76,937	4	4
1	5	3	63,717	2	2	3	5	0	77,067	0	0
2	7	1	64,261	1	1	2	5	3	77,073	6	7
2	5	2	64,746	97	96	1	12	1	78,368	70	69
0	11	0	64,874	2	2	1	4	4	78,375	39	39
1	10	1	65,741	5	5	0	13	0	78,675	0	0
2	8	0	66,201	0	0	2	10	1	78,945	8	7
0	7	3	66,314	4	4	1	11	2	79,092	44	42
1	6	3	67,014	14	14	3	5	1	79,442	12	13
0	11	1	67,416	28	27	3	0	2	79,610	81	89
1	9	2	67,701	2	2	0	6	4	79,663	4	4
2	6	2	68,017	214	202	1	9	3	79,833	61	62
2	8	1	68,719	10	11	3	1	2	79,887	46	47
0	10	2	68,769	0	0	3	6	0	80,124	135	148

Fortsetzung Tabelle 10.1: Reflexliste AlPd₃

h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}	h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}
2	6	3	80,131	1	1	1	8	4	91,533	13	12
3	2	2	80,716	26	29	3	1	3	91,566	0	0
2	9	2	80,773	7	8	2	11	2	91,711	3	3
0	10	3	80,840	2	3	0	2	5	91,930	0	0
1	5	4	80,868	81	85	0	9	4	91,980	6	6
0	13	1	81,038	3	3	1	13	2	92,236	9	9
0	12	2	81,205	3	3	3	2	3	92,384	0	0
3	3	2	82,094	12	13	3	9	0	92,434	0	0
2	11	0	82,387	2	2	2	9	3	92,441	2	2
3	6	1	82,477	11	11	1	14	1	92,616	8	8
1	13	0	82,916	1	1	0	12	3	92,868	7	7
0	7	4	83,246	0	0	3	7	2	93,018	0	0
3	7	0	83,702	0	0	0	3	5	93,294	1	1
2	7	3	83,709	4	4	2	5	4	93,463	3	3
1	6	4	83,892	1	1	3	3	3	93,748	1	1
3	4	2	84,015	1	1	0	15	0	94,010	0	0
2	11	1	84,727	29	29	3	9	1	94,765	1	1
1	10	3	85,057	2	2	0	4	5	95,206	1	1
1	13	1	85,254	0	0	1	1	5	95,305	2	2
1	12	2	85,419	65	62	0	14	2	95,415	0	0
2	10	2	85,986	0	0	2	13	0	95,496	0	0
3	7	1	86,037	2	2	3	4	3	95,662	1	1
0	14	0	86,102	0	0	1	2	5	96,126	6	6
3	5	2	86,476	0	0	1	9	4	96,176	12	13
0	11	3	86,598	0	0	0	15	1	96,345	1	1
2	0	4	86,647	0	0	2	6	4	96,471	5	5
2	1	4	86,920	59	64	1	12	3	97,069	2	2
0	8	4	87,347	1	1	3	8	2	97,122	1	1
1	7	4	87,445	40	39	0	10	4	97,175	10	10
2	2	4	87,738	26	28	1	3	5	97,498	17	18
3	8	0	87,801	0	0	3	10	0	97,633	0	0
2	8	3	87,808	1	1	2	10	3	97,639	3	3
0	13	2	88,050	1	1	0	5	5	97,674	0	0
0	14	1	88,431	0	0	2	13	1	97,837	3	3
2	12	0	88,676	57	63	2	12	2	98,003	4	4
2	3	4	89,101	32	32	3	5	3	98,132	1	1
3	6	2	89,475	0	0	1	15	0	98,219	2	2
3	8	1	90,127	0	0	1	4	5	99,426	1	2
1	14	0	90,290	0	0	1	14	2	99,637	4	5
1	11	3	90,785	15	14	4	0	0	99,703	46	55
2	12	1	91,001	24	23	0	13	3	99,725	2	3
2	4	4	91,008	3	3	4	1	0	99,979	0	0
0	1	5	91,112	0	0	3	10	1	99,986	2	2

Abbildung 10.2: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von AlPd_5 mit geringen Anteilen $\text{Al}_x\text{Pd}_{1-x}$ -Mischkristall (oben); das 1,5-fach skalierte Differenzdiffraktogramm der Rietveld-Anpassung (unten); die Reflexlagen sind durch senkrechte Striche markiert (Mitte).

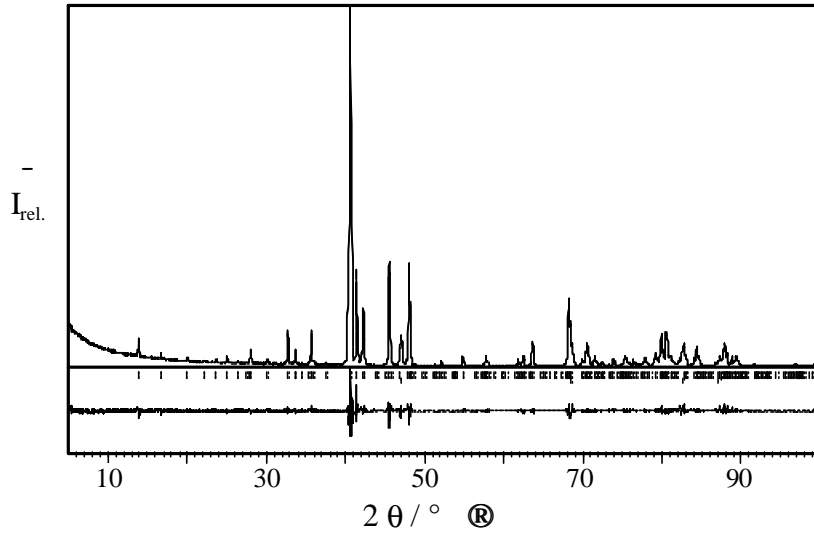


Tabelle 10.2: Bragg-Orte ($\text{Cu K}\alpha_1$) und normierte Reflexintensitäten (Rietveld-Anpassung, Pnma , $I_{\text{obs. max.}} = 1000$) für AlPd_5

h	k	l	$2\theta / ^\circ$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	h	k	l	$2\theta / ^\circ$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1	0	1	13,709	53	48	3	0	3	41,962	178	179
2	0	0	16,529	21	19	4	1	1	42,068	111	112
2	0	1	19,861	12	12	5	0	1	43,649	0	0
0	0	2	21,973	4	4	2	1	3	43,860	0	0
1	0	2	23,504	11	10	0	0	4	44,810	1	1
0	1	1	24,819	22	21	0	2	0	45,317	428	425
1	1	1	26,194	8	8	1	0	4	45,644	0	0
3	0	1	27,269	2	3	4	1	2	46,538	1	1
2	0	2	27,620	1	2	1	2	1	47,570	6	7
2	1	0	27,813	50	48	4	0	3	47,834	434	436
2	1	1	29,967	14	15	3	1	3	47,980	2	2
1	1	2	32,560	114	118	5	0	2	48,002	21	22
4	0	0	33,414	0	0	2	0	4	48,077	2	3
3	0	2	33,448	54	53	2	2	0	48,558	3	2
1	0	3	34,286	0	0	5	1	1	49,506	1	1
4	0	1	35,259	3	4	2	2	1	49,932	3	3
3	1	1	35,446	115	117	0	2	2	50,910	1	1
2	1	2	35,724	11	11	6	0	0	51,090	7	7
2	0	3	37,322	5	5	1	1	4	51,324	0	0
0	1	3	40,327	809	848	1	2	2	51,668	2	2
4	0	2	40,353	86	90	3	0	4	51,941	19	19
4	1	0	40,491	984	1000	6	0	1	52,415	1	1
3	1	2	40,520	7	8	4	1	3	53,340	0	0
1	1	3	41,234	322	328	5	1	2	53,495	0	0

Fortsetzung Tabelle 10.2: Reflexliste AlPd₅

h	k	l	2 q / °	I _{calc.}	I _{obs.}	h	k	l	2 q / °	I _{calc.}	I _{obs.}
2	1	4	53,564	0	0	2	0	6	72,246	3	3
3	2	1	53,698	1	1	1	3	1	72,322	0	0
2	2	2	53,898	1	1	2	3	0	73,091	3	4
5	0	3	54,669	42	42	5	0	5	73,277	0	0
6	0	2	56,257	1	1	5	2	3	73,651	36	39
6	1	0	56,365	0	0	2	3	1	74,177	2	2
4	0	4	57,033	5	5	8	0	2	74,561	0	0
3	1	4	57,162	1	1	8	1	0	74,654	0	0
4	2	0	57,460	0	0	6	1	4	74,731	8	8
3	2	2	57,482	25	24	1	1	6	74,828	1	2
6	1	1	57,606	1	0	6	2	2	75,010	1	1
1	0	5	57,610	30	29	7	1	3	75,157	55	56
1	2	3	58,034	0	0	3	0	6	75,328	2	2
4	2	1	58,686	1	1	1	3	2	75,571	12	12
2	0	5	59,689	0	0	4	2	4	75,680	5	5
5	1	3	59,729	0	0	8	1	1	75,731	1	1
2	2	3	60,104	2	2	1	2	5	76,181	29	30
6	1	2	61,232	1	1	2	1	6	76,660	5	6
7	0	1	61,599	34	33	3	3	1	77,231	13	14
0	1	5	61,848	0	0	2	3	2	77,397	2	2
4	1	4	61,969	0	0	5	1	5	77,670	48	49
4	2	2	62,273	51	49	2	2	5	78,002	0	0
6	0	3	62,311	0	0	7	0	4	78,273	1	1
1	1	5	62,518	1	1	8	1	2	78,930	81	82
3	0	5	63,061	1	1	4	0	6	79,574	0	0
5	0	4	63,180	7	7	3	1	6	79,684	151	151
3	2	3	63,463	112	110	7	2	1	79,699	33	33
2	1	5	64,502	1	1	8	0	3	79,897	0	0
5	2	1	64,738	0	0	6	0	5	79,973	2	2
7	0	2	65,092	0	0	0	3	3	80,287	122	120
0	2	4	65,630	0	1	6	2	3	80,337	1	1
1	2	4	66,278	0	0	4	3	0	80,394	150	146
7	1	1	66,332	1	1	3	3	2	80,413	1	1
6	1	3	67,017	3	3	1	3	3	80,887	50	50
4	0	5	67,621	0	0	3	2	5	81,013	1	1
3	1	5	67,739	11	11	5	2	4	81,120	7	7
5	1	4	67,853	1	1	4	3	1	81,448	17	18
4	2	3	68,009	326	327	9	0	1	81,659	0	0
5	2	2	68,144	16	16	7	1	4	82,585	42	44
2	2	4	68,204	2	2	2	3	3	82,681	0	0
7	1	2	69,698	14	14	7	2	2	82,857	0	0
0	0	6	69,741	20	20	4	1	6	83,871	44	45
8	0	0	70,193	63	63	8	1	3	84,191	112	112
6	0	4	70,272	0	0	6	1	5	84,266	0	0
1	0	6	70,371	91	92	1	0	7	84,269	0	0
6	2	0	70,653	6	6	4	3	2	84,593	0	0
7	0	3	70,709	1	1	9	0	2	84,802	2	2
8	0	1	71,295	40	40	5	0	6	84,952	0	0
3	2	4	71,358	15	15	4	2	5	85,187	0	0
0	3	1	71,700	1	1	3	3	3	85,656	1	1
6	2	1	71,753	2	2	9	1	1	85,936	2	2
4	1	5	72,150	19	18	2	0	7	86,051	0	0

Fortsetzung Tabelle 10.2: Reflexliste AlPd₅

h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}	h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}
5	3	1	86,805	0	0	3	2	6	92,495	2	2
0	2	6	87,166	22	24	10	0	1	92,935	0	0
8	0	4	87,232	2	2	3	3	4	92,945	0	0
8	2	0	87,591	71	74	4	0	7	93,159	0	0
6	2	4	87,666	0	0	3	1	7	93,267	5	5
7	0	5	87,718	0	0	6	3	1	93,320	0	0
1	2	6	87,759	102	109	9	1	3	94,267	6	6
0	1	7	87,938	0	0	5	3	3	95,137	0	0
7	2	3	88,077	1	1	7	2	4	95,369	1	1
1	3	4	88,208	0	0	6	1	6	95,730	2	2
1	1	7	88,530	0	0	10	0	2	96,067	1	1
8	2	1	88,632	45	47	10	1	0	96,157	2	2
3	0	7	89,014	0	1	6	3	2	96,453	0	0
9	1	2	89,061	9	10	8	0	5	96,612	14	14
5	1	6	89,210	56	59	4	2	6	96,653	0	0
2	2	6	89,535	3	3	8	2	3	96,973	0	0
4	3	3	89,804	0	0	0	3	5	96,998	0	0
5	3	2	89,928	0	0	6	2	5	97,048	3	3
2	3	4	89,984	0	0	4	3	4	97,105	0	0
9	0	3	90,012	0	0	10	1	1	97,205	0	0
2	1	7	90,306	1	1	9	0	4	97,315	0	0
5	2	5	90,520	0	0	4	1	7	97,430	0	0
6	0	6	91,469	2	2	1	3	5	97,595	0	0
8	1	4	91,485	10	9	5	0	7	98,515	2	2
8	2	2	91,754	0	0	9	2	1	98,728	0	0
10	0	0	91,894	0	0	7	0	6	99,203	36	40
7	1	5	91,971	0	0	0	0	8	99,335	0	0
6	3	0	92,278	0	0	2	3	5	99,390	0	0

Abbildung 10.3: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von Ga_3Pd_7 mit Anteilen GaPd_2 (oben); das 1,5-fach skalierte Differenzdiffraktogramm der Rietveld-Anpassung (unten); die Reflexlagen für Ga_3Pd_7 sind durch senkrechte Striche markiert (Mitte).

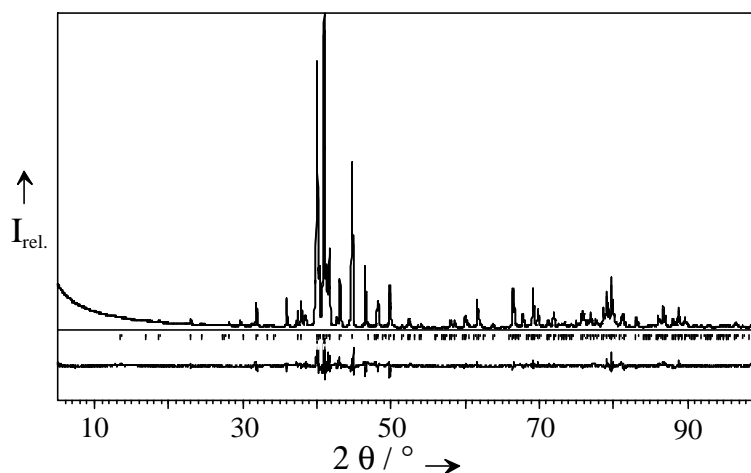


Tabelle 10.3: Bragg-Orte ($\text{Cu K}\alpha_1$) und normierte Reflexintensitäten (Rietveld-Anpassung, $C2/m$, $I_{\text{obs. max.}} = 1000$) für Ga_3Pd_7

h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}	h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}
2	0	0	13,489	0	0	0	2	0	44,657	479	477
0	0	1	16,866	0	0	6	0	-2	46,513	242	236
2	0	-1	18,651	4	4	2	2	0	46,863	0	0
1	1	0	22,937	18	16	5	1	-2	47,639	0	0
2	0	1	24,313	6	5	0	2	-1	48,063	0	0
4	0	0	27,170	3	3	0	2	1	48,063	0	0
1	1	-1	27,506	0	0	5	1	1	48,150	45	45
4	0	-1	28,016	10	9	2	2	-1	48,791	1	1
1	1	1	29,672	16	16	6	0	1	49,123	8	8
3	1	0	30,030	6	5	4	0	2	49,817	174	162
3	1	-1	31,801	79	79	2	0	-3	50,243	1	1
2	0	-2	33,225	1	1	3	1	2	50,251	8	9
0	0	2	34,113	2	2	2	2	1	51,491	1	1
4	0	1	35,859	73	73	0	0	3	52,204	9	9
3	1	1	37,287	58	59	4	0	-3	52,335	27	28
4	0	-2	37,820	89	89	7	1	-1	52,397	2	2
1	1	-2	39,918	808	842	4	2	0	53,060	1	1
2	0	2	40,167	122	118	4	2	-1	53,548	4	4
6	0	-1	40,273	51	50	7	1	0	53,850	2	2
5	1	-1	40,745	97	92	8	0	-1	53,988	17	16
5	1	0	40,938	976	1000	1	1	-3	55,880	1	1
6	0	0	41,260	2	2	3	1	-3	55,943	1	1
3	1	-2	41,586	230	239	8	0	0	56,040	0	0
1	1	2	43,048	175	188	2	2	-2	56,780	1	1

Fortsetzung Tabelle 10.3: Reflexliste Ga₃Pd₇

h	k	l	2 q / °	I _{calc.}	I _{obs.}	h	k	l	2 q / °	I _{calc.}	I _{obs.}
7	1	-2	57,012	6	5	8	0	2	76,005	11	10
0	2	-2	57,367	0	0	6	2	-3	76,190	5	5
0	2	2	57,367	0	0	5	1	3	76,550	32	33
8	0	-2	57,909	23	22	9	1	-3	76,923	69	71
2	0	3	57,927	11	11	3	3	1	77,393	9	11
6	0	-3	58,172	5	6	2	0	4	77,772	15	16
4	2	1	58,548	37	34	6	0	3	78,359	10	10
1	1	3	59,559	1	1	1	1	4	78,668	84	84
5	1	-3	59,739	0	0	10	0	-3	78,783	1	1
4	2	-2	59,916	53	51	1	3	-2	79,070	131	140
5	1	2	60,468	3	3	6	2	2	79,488	23	21
7	1	1	61,081	6	6	5	3	-1	79,614	16	15
2	2	2	61,608	76	78	5	3	0	79,743	166	173
6	2	-1	61,686	34	35	10	0	1	79,812	14	14
6	0	2	61,893	23	22	3	3	-2	80,176	40	39
6	2	0	62,416	1	1	8	0	-4	80,806	8	9
8	0	1	63,689	17	15	7	1	-4	81,090	20	23
9	1	-1	65,947	5	5	8	2	1	81,108	19	21
6	2	-2	66,452	183	177	1	3	2	81,174	32	34
3	1	3	66,596	7	7	11	1	-1	81,384	42	38
4	0	3	66,798	0	0	11	1	-2	83,093	57	53
7	1	-3	66,878	5	5	4	2	3	83,956	0	0
8	0	-3	67,136	3	4	8	2	-3	84,268	4	4
9	1	0	68,334	5	6	5	3	-2	84,465	0	0
6	2	1	68,545	7	7	11	1	0	84,644	8	8
9	1	-2	68,903	15	15	5	3	1	84,846	10	10
10	0	-1	69,037	39	38	12	0	-1	85,848	0	0
4	2	2	69,111	146	147	10	2	-1	86,038	44	45
2	0	-4	69,114	13	13	3	1	4	86,045	13	13
2	2	-3	69,460	0	0	2	2	-4	86,110	14	15
4	0	-4	69,751	66	67	3	3	2	86,441	2	2
1	3	0	69,904	1	1	4	2	-4	86,707	76	84
0	2	-3	71,084	4	4	4	0	4	86,751	1	1
0	2	3	71,084	4	4	12	0	-2	87,026	8	8
4	2	-3	71,194	24	24	9	1	2	88,032	48	44
10	0	-2	71,388	0	0	7	3	-1	88,118	0	0
0	0	4	71,836	38	38	10	2	-2	88,253	1	1
10	0	0	71,921	55	56	0	2	-4	88,678	23	24
1	3	-1	71,964	0	0	0	2	4	88,678	23	24
8	2	-1	72,585	16	16	10	2	0	88,759	66	71
1	3	1	73,051	2	2	7	1	3	89,266	15	15
7	1	2	73,070	19	18	7	3	0	89,281	0	0
3	3	0	73,237	0	0	12	0	0	89,606	0	0
3	1	-4	73,379	21	20	9	1	-4	89,625	46	46
6	0	-4	73,708	4	4	11	1	-3	89,733	13	12
3	3	-1	74,185	8	8	4	0	-5	90,278	0	0
8	2	0	74,339	0	0	6	2	-4	90,466	5	5
1	1	-4	74,404	10	10	2	0	-5	90,719	0	0
5	1	-4	75,638	60	61	10	0	-4	90,925	7	7
9	1	1	75,831	49	47	1	3	-3	90,941	0	0
8	2	-2	75,960	23	23	3	3	-3	90,993	0	0
2	2	3	75,976	11	11	7	3	-2	91,885	2	2

Fortsetzung Tabelle 10.3: Reflexliste Ga_3Pd_7

h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}	h	k	l	2 q / °	I_{calc.2}	I_{obs.}
10	0	2	92,443	0	0	5	1	-5	95,386	15	15
8	0	3	92,614	2	2	10	2	-3	95,402	1	1
8	2	2	92,685	13	13	1	1	-5	96,272	11	12
11	1	1	92,818	10	10	10	2	1	96,419	18	19
6	0	-5	93,001	0	0	5	1	4	96,531	19	20
12	0	-3	93,133	4	4	8	2	-4	97,405	10	9
1	3	3	94,054	0	0	12	0	1	98,318	3	3
5	3	-3	94,210	0	0	6	0	4	98,836	13	14
3	1	-5	94,242	1	1	0	4	0	98,899	63	65
0	0	5	94,325	0	0	8	0	-5	98,917	1	1
2	2	4	94,409	19	19	13	1	-1	99,389	8	8
5	3	2	94,844	1	1	7	1	-5	99,727	0	0
6	2	3	94,985	13	13	9	3	-1	99,774	3	3
7	3	1	95,381	2	2						

Abbildung 10.4: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von Ga₅Pd₁₃ mit geringen Anteilen Ga_xPd_{1-x}-Mischkristall (oben); das 1,5-fach skalierte Differenzdiffraktogramm der Rietveld-Anpassung (unten); die Reflexlagen sind durch senkrechte Striche markiert (Mitte).

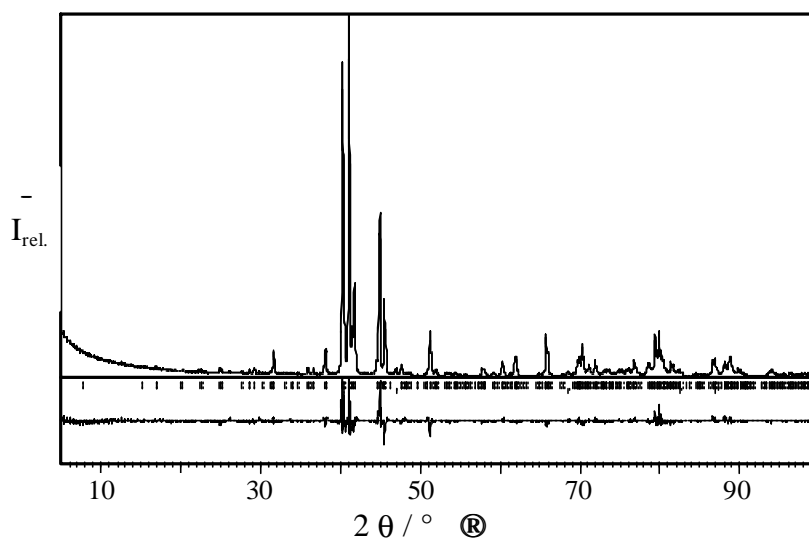


Tabelle 10.4: Bragg-Orte (Cu K α_1) und normierte Reflexintensitäten (Rietveld-Anpassung, C2/m, $I_{\text{obs. max.}} = 1000$) für Ga₅Pd₁₃

h	k	l	2 q / °	I _{calc.}	I _{obs.}	h	k	l	2 q / °	I _{calc.}	I _{obs.}
2	0	0	7,465	1	1	5	1	1	35,719	19	19
4	0	0	14,961	2	2	7	1	-1	35,824	5	5
0	0	1	16,680	2	2	2	0	2	36,232	3	3
2	0	-1	16,715	3	3	6	0	-2	36,370	16	15
2	0	1	19,754	1	1	8	0	1	37,894	69	69
4	0	-1	19,844	0	0	10	0	0	37,988	6	6
1	1	0	22,248	4	4	10	0	-1	38,044	33	34
6	0	0	22,522	3	3	1	1	-2	40,045	770	808
3	1	0	24,687	10	8	3	1	-2	40,076	42	44
4	0	1	24,847	7	6	4	0	2	40,127	95	99
6	0	-1	24,968	1	1	8	0	-2	40,317	73	71
1	1	-1	27,424	5	4	9	1	0	40,882	955	1000
1	1	1	28,439	11	9	7	1	1	41,171	13	12
3	1	-1	28,481	0	0	9	1	-1	41,295	107	100
5	1	0	28,990	13	11	1	1	2	41,500	151	144
8	0	0	30,185	2	1	5	1	-2	41,593	169	168
6	0	1	31,045	3	3	3	1	2	44,323	40	39
8	0	-1	31,183	6	6	7	1	-2	44,469	2	2
3	1	1	31,341	5	6	0	2	0	44,709	455	492
5	1	-1	31,420	56	55	6	0	2	45,118	10	9
2	0	-2	32,880	1	2	10	0	1	45,204	4	4
0	0	2	33,727	1	1	10	0	-2	45,348	238	212
4	0	-2	33,800	1	1	12	0	-1	45,362	2	2
7	1	0	34,527	0	0	2	2	0	45,395	0	0

Fortsetzung Tabelle 10.4: Reflexliste Ga₅Pd₁₃

h	k	l	2 q / °	I _{calc.}	I _{obs.}	h	k	l	2 q / °	I _{calc.}	I _{obs.}
12	0	0	45,979	1	1	10	2	0	60,078	3	3
4	2	0	47,407	0	0	10	2	-1	60,117	19	19
9	1	1	47,417	35	33	3	1	3	60,489	0	0
11	1	-1	47,556	1	1	9	1	-3	60,700	0	0
11	1	0	47,831	0	0	8	2	-2	61,761	43	42
0	2	-1	48,040	0	0	15	1	-1	61,893	0	0
0	2	1	48,040	0	0	6	0	3	61,941	0	0
2	2	-1	48,054	0	0	12	0	-3	62,253	0	0
5	1	2	48,324	6	6	16	0	0	62,765	1	0
9	1	-2	48,515	5	4	15	1	0	63,193	0	0
2	2	1	49,320	0	0	5	1	3	64,291	1	1
4	2	-1	49,360	0	0	11	1	-3	64,563	3	3
2	0	-3	50,377	1	1	12	0	2	64,719	5	5
4	0	-3	50,417	1	1	16	0	-2	65,035	0	0
6	2	0	50,623	1	1	6	2	2	65,397	9	8
8	0	2	50,969	159	143	10	2	1	65,464	3	3
12	0	-2	51,232	11	11	10	2	-2	65,576	166	160
0	0	3	51,588	6	6	12	2	-1	65,587	2	1
6	0	-3	51,705	11	12	11	1	2	65,685	0	0
4	2	1	51,821	2	2	15	1	-2	65,976	0	0
6	2	-1	51,886	0	0	12	2	0	66,071	1	1
12	0	1	52,910	3	3	8	0	3	67,284	1	1
14	0	-1	53,077	10	11	14	0	-3	67,649	4	4
7	1	2	53,310	2	2	4	0	-4	68,946	0	0
11	1	-2	53,539	7	7	7	1	3	69,019	9	9
2	0	3	53,988	3	3	13	1	-3	69,347	0	0
8	0	-3	54,177	9	9	2	0	-4	69,421	15	15
14	0	0	54,215	1	1	6	0	-4	69,509	50	50
11	1	1	54,295	1	1	16	0	1	69,562	4	4
13	1	-1	54,446	2	2	2	2	-3	69,610	1	1
8	2	0	54,894	1	1	4	2	-3	69,642	1	1
13	1	0	55,276	1	1	1	3	0	69,701	0	0
6	2	1	55,427	2	2	15	1	1	69,715	2	2
3	1	-3	55,441	0	0	18	0	-1	69,748	40	40
8	2	-1	55,514	3	3	17	1	-1	69,890	3	3
1	1	-3	55,992	0	0	8	2	2	70,097	127	119
5	1	-3	56,066	0	0	12	2	-2	70,315	10	9
2	2	-2	56,599	1	1	0	2	-3	70,610	3	3
0	2	-2	57,154	0	0	0	2	3	70,610	3	3
0	2	2	57,154	0	0	6	2	-3	70,707	9	9
4	2	-2	57,203	0	0	3	3	0	70,733	1	1
4	0	3	57,477	4	4	0	0	4	70,926	40	41
10	0	2	57,529	23	20	8	0	-4	71,099	8	9
1	1	3	57,695	0	0	17	1	0	71,616	2	2
10	0	-3	57,731	7	7	12	2	1	71,715	3	3
14	0	-2	57,819	18	17	18	0	0	71,726	52	56
7	1	-3	57,840	1	1	14	2	-1	71,854	9	9
2	2	2	58,848	1	1	1	3	-1	72,001	0	0
6	2	-2	58,943	10	9	1	3	1	72,500	1	1
9	1	2	59,130	1	1	3	3	-1	72,522	0	0
13	1	-2	59,391	1	1	14	0	2	72,524	5	5
8	2	1	60,011	39	40	2	2	3	72,624	3	3

Fortsetzung Tabelle 10.4: Reflexliste Ga₅Pd₁₃

h	k	l	2 q / °	I _{calc.}	I _{obs.}	h	k	l	2 q / °	I _{calc.}	I _{obs.}
5	3	0	72,778	1	1	11	1	3	81,040	9	9
8	2	-3	72,785	8	8	30	0	0	81,225	0	0
14	2	0	72,816	1	1	19	1	-2	81,247	50	46
18	0	-2	72,867	0	0	6	0	4	81,317	1	1
13	1	2	72,934	19	18	20	0	-2	81,363	6	5
17	1	-2	73,255	19	19	17	1	-3	81,474	20	19
3	1	-4	73,431	3	3	14	0	-4	81,731	2	2
2	0	4	73,434	2	2	12	2	2	82,082	5	6
10	0	3	73,440	4	4	3	3	2	82,138	8	8
5	1	-4	73,474	11	11	7	3	-2	82,241	0	0
10	0	-4	73,689	0	0	16	2	-2	82,371	0	0
16	0	-3	73,856	1	1	5	1	4	83,193	0	0
3	3	1	74,011	1	1	13	1	-4	83,563	1	1
5	3	-1	74,053	5	6	9	3	1	84,375	7	7
1	1	-4	74,400	0	1	8	2	3	84,442	1	1
7	1	-4	74,527	2	2	11	3	-1	84,477	0	0
9	1	3	74,610	19	20	11	3	0	84,682	0	0
15	1	-3	74,992	28	28	14	2	-3	84,781	4	4
4	2	3	75,621	4	4	5	3	2	85,050	1	1
10	2	2	75,667	20	21	9	3	-2	85,193	1	1
7	3	0	75,805	0	0	4	2	-4	85,990	0	0
10	2	-3	75,843	7	7	2	2	-4	86,435	15	17
14	2	-2	75,920	17	17	6	2	-4	86,517	56	61
1	1	4	76,365	13	13	16	2	1	86,567	4	5
5	3	1	76,511	3	3	8	0	4	86,649	0	0
7	3	-1	76,574	1	1	18	2	-1	86,741	44	46
9	1	-4	76,575	61	64	16	0	-4	87,140	0	0
4	0	4	76,908	10	10	19	1	1	87,595	5	5
12	0	-4	77,244	2	2	21	1	-1	87,800	2	2
17	1	1	78,299	50	50	0	2	-4	87,853	23	26
19	1	-1	78,487	24	23	0	2	4	87,853	23	26
18	0	1	78,649	10	9	8	2	-4	88,016	10	10
14	2	1	78,738	7	7	7	1	4	88,023	13	14
20	0	-1	78,847	0	0	14	0	3	88,175	0	0
16	2	-1	78,895	1	1	13	1	3	88,329	6	6
1	3	-2	79,227	112	115	20	0	1	88,423	0	0
3	3	-2	79,248	9	9	15	1	-4	88,473	38	38
3	1	4	79,303	63	62	18	2	0	88,610	59	61
6	2	3	79,568	0	0	22	0	-1	88,638	0	0
11	1	-4	79,594	19	19	20	0	-3	88,696	2	2
9	3	0	79,780	147	157	19	1	-3	88,819	16	15
12	2	-3	79,849	0	0	7	3	2	88,920	1	1
7	3	1	79,973	2	2	11	3	-2	89,104	2	2
9	3	-1	80,056	17	17	14	2	2	89,370	5	5
1	3	2	80,193	23	22	17	1	2	89,653	38	37
5	3	-2	80,256	28	27	18	2	-2	89,698	0	0
16	2	0	80,310	0	0	11	3	1	89,714	0	0
12	0	3	80,392	4	4	13	3	-1	89,837	1	1
19	1	0	80,628	12	11	21	1	-2	90,042	3	3
18	0	-3	80,858	0	0	4	0	-5	90,163	0	0
15	1	2	80,895	2	2	6	0	-5	90,214	0	0
16	0	2	80,991	3	2	18	0	2	90,233	1	1

Fortsetzung Tabelle 10.4: Reflexliste Ga₅Pd₁₃

h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}	h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}
2	2	4	90,240	2	2	2	0	5	95,846	0	0
10	2	3	90,246	4	4	13	3	1	96,027	1	1
21	1	0	90,380	0	0	1	1	-5	96,062	8	8
10	2	-4	90,485	0	0	15	3	-1	96,171	0	0
13	3	0	90,516	0	0	12	0	-5	96,206	0	0
22	0	-2	90,642	1	1	9	1	-5	96,268	7	7
16	2	-3	90,645	2	2	15	1	3	96,567	0	0
3	3	-3	90,652	0	0	16	0	3	96,901	4	4
2	0	-5	91,083	0	0	12	2	3	97,031	6	5
1	3	-3	91,107	0	0	21	1	-3	97,123	0	0
5	3	-3	91,168	0	0	15	3	0	97,334	0	0
8	0	-5	91,236	0	0	22	0	-3	97,488	0	0
22	0	0	91,456	0	0	18	2	-3	97,495	0	0
1	3	3	92,534	0	0	16	2	2	97,627	3	3
7	3	-3	92,656	0	0	21	1	1	97,806	3	3
10	0	4	92,923	1	1	20	2	0	97,861	0	0
0	0	5	92,975	0	0	6	2	4	97,953	1	1
10	0	-5	93,231	0	0	20	2	-2	97,998	7	7
18	0	-4	93,497	11	11	23	1	-1	98,033	4	4
4	2	4	93,600	12	12	5	3	3	98,327	1	1
9	3	2	93,758	0	0	14	2	-4	98,366	3	3
9	1	4	93,812	24	24	1	1	5	98,458	1	1
12	2	-4	93,928	2	2	11	3	-3	98,575	1	1
13	3	-2	93,983	0	0	11	1	-5	98,768	0	0
5	1	-5	94,215	2	2	0	4	0	99,048	52	61
17	1	-4	94,345	3	3	22	0	1	99,134	1	2
3	1	-5	94,650	0	0	24	0	-1	99,372	0	0
7	1	-5	94,753	2	2	19	1	2	99,386	4	4
3	3	3	94,936	0	0	2	4	0	99,540	0	0
9	3	-3	95,121	0	0	11	3	2	99,606	0	0
18	2	1	95,307	12	11	4	0	5	99,716	0	0
20	2	-1	95,502	0	0	23	1	-2	99,821	2	1

Abbildung 10.5: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von **BePd₂** mit geringen Anteilen BePd₃ (oben); das 1,5-fach skalierte Differenzdiffraktogramm der Rietveld-Anpassung (unten); die Reflexlagen sind durch senkrechte Striche markiert (Mitte).

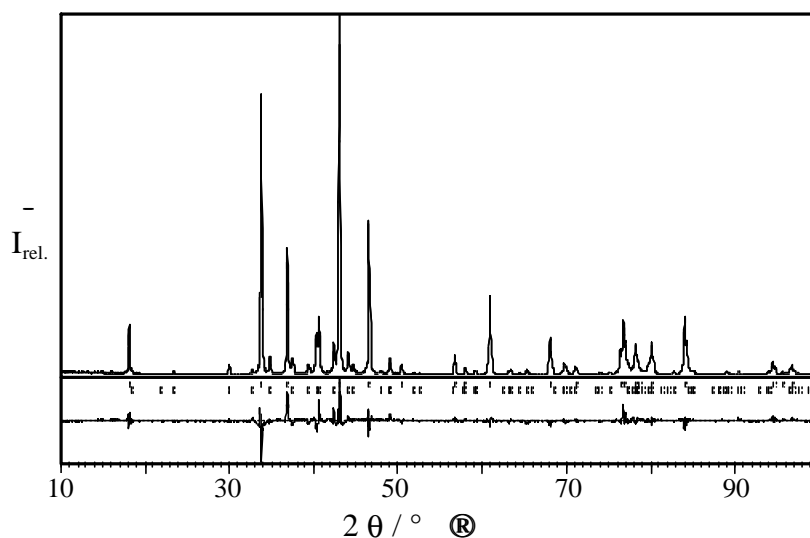


Tabelle 10.5: Bragg-Orte ($\text{Cu K}\alpha_1$) und normierte Reflexintensitäten (Rietveld-Anpassung, I_4/mmm , $I_{\text{obs. max.}} = 1000$) für **BePd₂**

h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}	h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}
0	0	2	18,249	100	102	0	2	2	71,222	12	12
0	1	1	33,852	712	666	1	1	6	76,500	106	105
0	0	4	36,982	299	341	0	1	7	76,883	196	210
0	1	3	43,123	961	1000	1	2	1	78,306	136	137
1	1	0	46,678	458	466	0	0	8	78,739	17	18
1	1	2	50,520	32	32	0	2	4	80,153	135	135
0	0	6	56,815	61	64	1	2	3	84,140	295	284
0	1	5	58,082	18	20	0	2	6	94,614	62	66
1	1	4	60,993	294	284	1	2	5	95,687	10	10
0	2	0	68,148	156	146	1	1	8	96,812	40	43

Abbildung 10.6: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von **BePd₃** mit geringen Anteilen **Be_xPd_{1-x}**-Mischkristall (oben); das 1,5-fach skalierte Differenzdiffraktogramm der Rietveld-Anpassung (unten); die Reflexlagen sind durch senkrechte Striche markiert (Mitte).

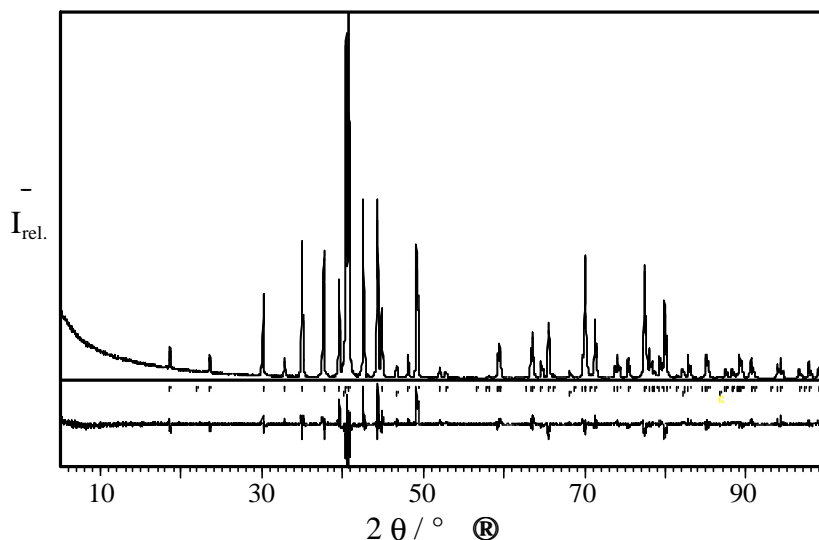


Tabelle 10.6: Bragg-Orte ($\text{Cu K}\alpha_1$) und normierte Reflexintensitäten (Rietveld-Anpassung, Cmcm , $I_{\text{obs. max.}} = 1000$) für **BePd₃**

h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}	h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}
0	2	0	18,533	50	253	0	4	4	62,552	1	1
0	2	1	21,965	0	0	0	6	2	63,234	95	96
0	0	2	23,494	43	41	1	5	2	63,459	100	109
0	2	2	30,090	217	221	0	2	5	64,532	56	51
1	1	0	32,764	39	44	2	0	0	65,449	190	173
1	1	1	34,897	367	374	1	3	4	66,072	11	11
0	4	0	37,575	355	359	2	2	0	68,676	4	4
0	4	1	39,482	241	259	0	6	3	69,713	41	44
0	2	3	40,394	964	915	1	5	3	69,927	417	414
1	1	2	40,711	1032	1000	2	2	1	69,946	0	0
1	3	0	42,508	516	527	2	0	2	70,573	5	5
1	3	1	44,237	463	491	1	1	5	71,169	207	207
0	4	2	44,793	204	208	2	2	2	73,696	40	42
0	0	4	48,057	64	69	0	4	5	74,072	71	75
1	1	3	49,127	186	208	0	0	6	75,292	77	72
1	3	2	49,135	155	173	1	3	5	77,346	216	207
0	2	4	51,936	28	33	1	7	0	77,375	227	219
0	4	3	52,697	19	22	2	4	0	77,992	100	100
1	3	3	56,588	0	0	0	2	6	78,344	4	5
0	6	0	57,775	0	0	0	6	4	78,367	17	18
1	5	0	58,012	7	8	1	5	4	78,572	9	9
0	6	1	59,168	80	79	1	7	1	78,589	0	0
1	1	4	59,382	76	82	2	4	1	79,203	74	77
1	5	1	59,402	2	2	2	2	3	79,799	311	288

Fortsetzung Tabelle 10.6: Reflexliste BePd₃

h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}	h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}
0	8	0	80,200	6	7	1	5	5	89,335	31	31
0	8	1	81,403	7	7	1	3	6	90,511	69	76
1	7	2	82,203	6	7	0	8	3	90,935	12	11
2	4	2	82,810	80	87	2	6	0	92,938	0	0
1	1	6	84,560	0	0	0	2	7	93,865	45	51
0	8	2	84,991	97	96	2	6	1	94,128	50	57
2	0	4	85,187	28	29	1	7	4	96,490	39	40
0	4	6	87,338	33	34	2	4	4	97,097	1	1
1	7	3	88,164	22	24	2	6	2	97,710	66	68
2	2	4	88,164	13	15	2	2	5	98,887	40	46
2	4	3	88,767	9	10	0	8	4	99,288	10	11
0	6	5	89,134	97	99						

Abbildung 10.7: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von Mg_3Pd_5 neben MgPd_2 und MgPd_3 (oben); das 1,5-fach skalierte Differenzdiffraktogramm der Rietveld-Anpassung (unten); die Reflexlagen sind durch senkrechte Striche markiert (Mitte; von oben nach unten: Mg_3Pd_5 , MgPd_2 , MgPd_3).

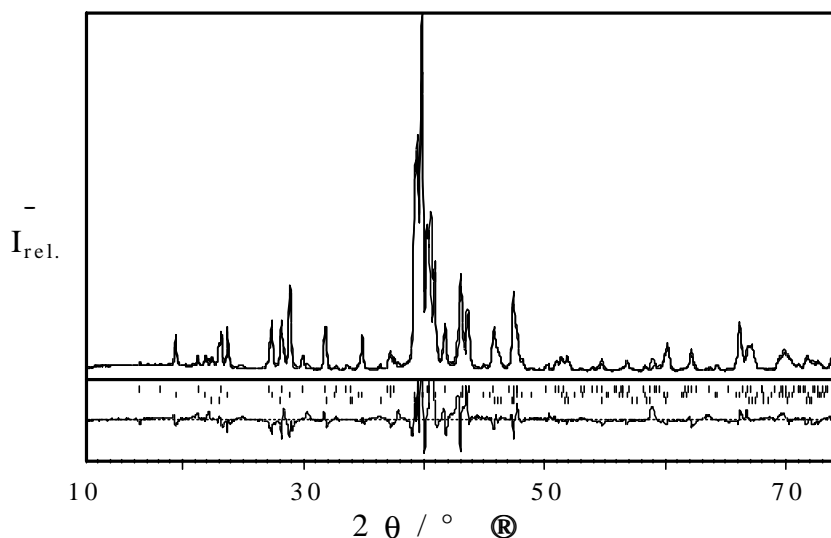


Tabelle 10.7: Bragg-Orte ($\text{Cu K}\alpha_1$) und normierte Reflexintensitäten (Rietveld-Anpassung, Pbam, $I_{\text{obs. max.}} = 1000$) für Mg_3Pd_5

h	k	l	$2\theta / ^\circ$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	h	k	l	$2\theta / ^\circ$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
0	2	0	16,752	28	24	2	3	1	47,730	3	3
1	1	0	18,387	2	2	2	4	0	48,052	176	194
0	0	1	21,581	51	60	1	2	2	50,453	56	60
1	2	0	23,492	215	197	3	1	0	51,290	80	82
0	2	1	27,444	116	99	1	5	1	51,376	14	14
1	1	1	28,497	299	269	0	6	0	51,827	23	22
1	3	0	30,224	93	94	2	4	1	53,248	17	18
1	2	1	32,112	282	279	3	2	0	53,590	3	3
2	0	0	33,047	9	10	1	3	2	54,292	36	33
0	4	0	33,877	37	37	1	6	0	54,718	31	27
2	1	0	34,146	16	15	2	5	0	55,042	92	76
2	2	0	37,271	9	9	2	0	2	56,095	4	4
1	3	1	37,442	71	65	3	1	1	56,270	8	7
1	4	0	37,834	83	76	0	4	2	56,644	17	16
2	0	1	39,815	345	358	0	6	1	56,774	1	1
0	4	1	40,524	974	1000	2	1	2	56,824	7	7
2	1	1	40,755	759	956	3	3	0	57,282	2	1
2	3	0	42,035	395	393	2	2	2	58,977	5	6
2	2	1	43,475	47	53	1	4	2	59,377	45	62
1	4	1	43,971	48	58	1	6	1	59,503	13	15
0	0	2	43,979	456	542	2	5	1	59,810	33	30
1	5	0	46,028	46	45	3	3	1	61,939	19	17
0	2	2	47,378	4	4	3	4	0	62,210	1	1

Fortsetzung Tabelle 10.7: Reflexliste Mg_3Pd_5

h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}	h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}
2	3	2	62,463	246	226	3	2	2	71,751	3	3
2	6	0	62,854	17	15	4	2	0	71,914	52	51
1	7	0	63,917	25	30	3	5	1	72,504	114	103
1	5	2	65,550	32	28	1	6	2	72,711	26	23
3	4	1	66,663	2	2	2	5	2	72,988	78	71
2	4	2	67,166	128	139	1	2	3	73,369	26	27
3	5	0	68,238	10	10	4	0	1	73,574	3	3
1	7	1	68,311	14	14	1	8	0	73,709	13	14
0	0	3	68,340	2	2	4	1	1	74,207	1	1
4	0	0	69,336	9	10	3	3	2	74,924	1	2
3	1	2	69,819	64	72	4	3	0	75,085	3	4
4	1	0	69,985	42	47	3	6	0	75,284	1	1
0	6	2	70,267	19	20	0	8	1	75,472	25	28
0	2	3	70,934	8	8	2	7	1	75,627	114	123
0	8	0	71,279	55	57	4	2	1	76,093	97	98
2	7	0	71,438	1	1	1	3	3	76,517	9	9
1	1	3	71,456	22	23	1	8	1	77,853	57	69

Abbildung 10.8: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von MgPd_2 (oben); das 1,5-fach skalierte Differenzdiffraktogramm der Rietveld-Anpassung (unten); die Reflexlagen sind durch senkrechte Striche markiert (Mitte).

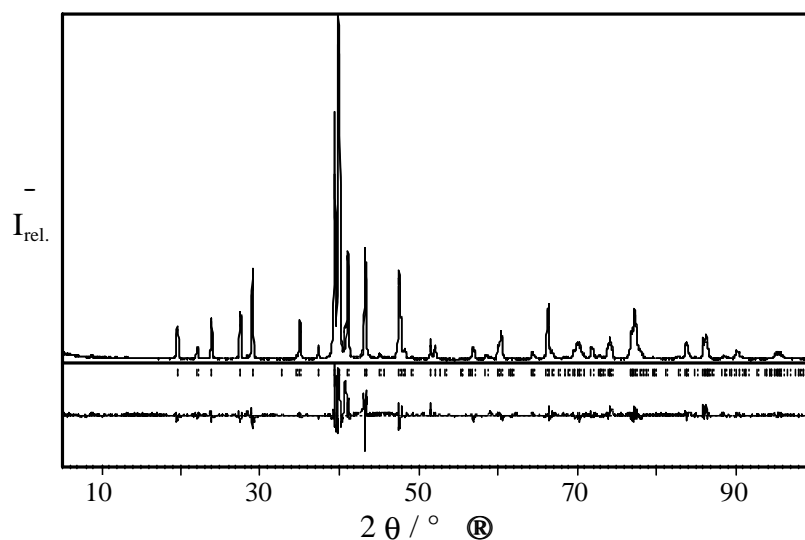


Tabelle 10.8: Bragg-Orte ($\text{Cu K}\alpha_1$) und normierte Reflexintensitäten (Rietveld-Anpassung, Pnma , $I_{\text{obs. max.}} = 1000$) für MgPd_2

h	k	l	$2q / ^\circ$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	h	k	l	$2q / ^\circ$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1	0	1	19,704	102	96	1	1	4	53,425	1	1
0	0	2	22,170	40	38	2	2	0	55,502	1	1
0	1	1	24,051	135	131	3	0	2	55,567	5	5
1	0	2	27,625	161	155	3	1	1	56,458	0	0
1	1	1	29,178	309	300	2	2	1	56,777	4	4
2	0	0	32,889	3	3	2	0	4	57,044	59	53
2	0	1	34,791	9	9	1	2	3	58,651	25	24
1	1	2	35,148	139	139	1	0	5	60,141	26	27
1	0	3	37,478	46	43	3	1	2	60,191	26	26
2	1	0	39,522	687	737	2	2	2	60,498	133	130
2	0	2	40,023	225	226	2	1	4	61,597	7	7
0	1	3	40,064	977	1000	3	0	3	61,769	2	2
2	1	1	41,158	392	442	0	1	5	61,992	1	1
0	2	0	43,393	422	431	0	2	4	64,473	11	12
1	1	3	43,510	47	50	1	1	5	64,562	24	25
0	0	4	45,229	17	20	3	1	3	66,128	7	7
2	1	2	45,777	1	1	2	2	3	66,419	278	279
2	0	3	47,672	374	366	1	2	4	66,991	30	30
1	2	1	48,079	20	22	2	0	5	67,812	0	0
1	0	4	48,378	40	37	0	3	1	68,500	7	7
0	2	2	49,252	9	9	4	0	0	68,969	8	8
3	0	1	51,619	55	61	3	2	1	69,662	44	43
1	2	2	52,218	54	55	3	0	4	69,901	3	3
2	1	3	52,768	2	2	4	0	1	70,099	88	83

Fortsetzung Tabelle 10.8: Reflexliste MgPd₂

h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}	h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}
0	0	6	70,450	72	67	2	3	3	86,654	0	0
1	3	1	70,947	23	23	1	0	7	86,888	0	0
2	1	5	71,982	70	72	1	3	4	87,180	0	0
1	0	6	72,869	19	18	0	1	7	88,509	5	5
3	2	2	73,016	5	5	1	2	6	88,784	21	22
4	1	0	73,109	0	0	4	2	2	89,335	8	7
4	0	2	73,444	7	7	3	3	1	89,663	0	0
3	1	4	74,019	67	69	4	1	4	90,297	64	63
4	1	1	74,213	9	10	1	1	7	90,805	12	12
1	3	2	74,277	15	17	5	0	1	91,159	1	1
2	2	4	74,296	53	60	3	0	6	91,490	5	5
1	1	6	76,925	41	40	3	3	2	92,841	7	7
2	3	0	77,014	96	93	2	0	7	93,780	2	1
1	2	5	77,025	25	24	2	3	4	94,072	2	2
0	3	3	77,370	139	136	5	0	2	94,340	2	2
4	1	2	77,490	140	141	0	3	5	94,420	0	0
2	3	1	78,099	58	55	4	2	3	94,635	0	0
3	2	3	78,481	2	2	5	1	1	95,081	19	21
4	0	3	78,899	0	0	0	4	0	95,356	42	42
1	3	3	79,713	8	8	3	1	6	95,413	5	5
3	0	5	79,787	1	1	3	2	5	95,511	1	1
2	0	6	79,959	0	0	2	2	6	95,681	0	0
2	3	2	81,328	0	0	4	0	5	95,923	35	36
4	1	3	82,865	17	18	1	3	5	96,727	7	8
3	1	5	83,744	12	12	2	1	7	97,716	15	15
2	1	6	83,915	109	111	3	3	3	98,163	2	2
2	2	5	84,012	0	0	5	1	2	98,280	0	0
4	2	0	85,093	9	9	1	4	1	98,737	2	2
3	2	4	85,968	3	3	0	4	2	99,630	1	1
4	2	1	86,155	95	102	5	0	3	99,677	0	0
4	0	4	86,379	1	2	4	1	5	99,876	7	7
0	2	6	86,486	79	82						

Abbildung 10.9: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von MgPd_3 (oben); das 1,5-fach skalierte Differenzdiffraktogramm der Rietveld-Anpassung (unten); die Reflexlagen sind durch senkrechte Striche markiert (Mitte).

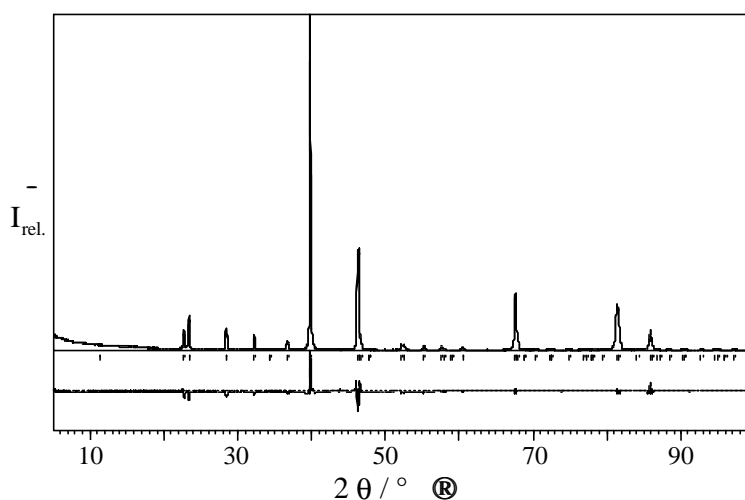


Tabelle 10.9: Bragg-Orte ($\text{Cu K}\alpha_1$) und normierte Reflexintensitäten (Rietveld-Anpassung, $I_{4/\text{mmm}}, I_{\text{obs. max.}} = 1000$) für MgPd_3

h	k	l	$2\theta / ^\circ$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$	h	k	l	$2\theta / ^\circ$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
0	0	2	11,297	0	0	2	2	4	72,212	9	9
0	0	4	22,705	53	48	0	0	12	72,391	2	2
0	1	1	23,360	97	85	0	3	1	72,480	4	4
0	1	3	28,444	65	58	0	3	3	74,794	4	4
1	1	0	32,248	45	40	1	3	0	76,776	8	7
1	1	2	34,272	0	0	1	2	9	77,171	6	7
0	0	6	34,348	0	0	1	3	2	77,914	0	0
0	1	5	36,699	29	28	2	2	6	77,958	0	0
1	1	4	39,803	940	1000	0	2	10	78,045	0	0
0	2	0	46,251	311	315	0	3	5	79,351	3	3
0	0	8	46,369	154	157	1	3	4	81,300	249	255
0	1	7	46,722	18	19	1	1	12	81,473	124	124
0	2	2	47,769	0	0	0	1	13	84,013	2	2
1	1	6	47,826	0	0	2	2	8	85,813	108	115
0	2	4	52,121	23	22	0	3	7	86,070	3	3
1	2	1	52,444	23	20	1	3	6	86,883	0	0
1	2	3	55,195	21	18	0	0	14	87,097	0	0
1	1	8	57,605	17	16	1	2	11	88,378	6	65
0	1	9	57,958	7	6	0	2	12	90,343	5	5
0	2	6	58,860	0	0	2	3	1	90,428	5	5
0	0	10	58,960	0	0	2	3	3	92,649	5	5
1	2	5	60,443	14	13	1	3	8	94,660	9	9
2	2	0	67,480	105	104	0	3	9	94,960	2	2
0	2	8	67,573	209	208	2	2	10	95,818	0	0
1	2	7	67,850	12	12	1	1	14	95,946	0	0
2	2	2	68,677	0	0	2	3	5	97,106	4	4
1	1	10	68,815	0	0	0	1	15	99,610	3	3
0	1	11	70,318	6	6						

Abbildung 10.10: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von **MgPt** (oben); das 1,5-fach skalierte Differenzdiffraktogramm der Rietveld-Anpassung (unten); die Reflexlagen sind durch senkrechte Striche markiert (Mitte).

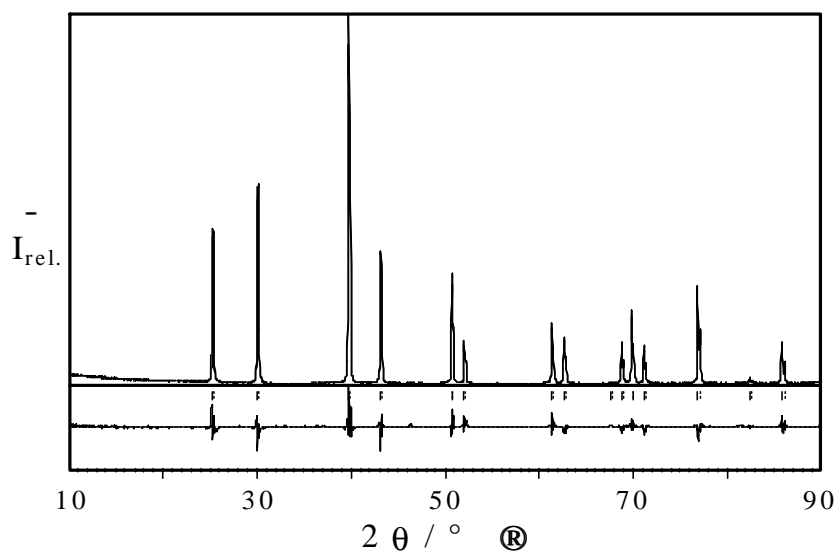


Tabelle 10.10: Bragg-Orte ($\text{Cu K}\alpha_1$) und normierte Reflexintensitäten (Rietveld-Anpassung, $P4/mmm$, $I_{\text{obs. max.}} = 1000$) für **MgPt**

h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}	h	k	l	2 q / °	I_{calc.}	I_{obs.}
0	0	1	25,382	394	412	0	2	0	62,771	152	142
0	1	0	30,187	529	514	0	2	1	68,837	144	137
0	1	1	39,838	961	1000	1	1	2	69,961	231	244
1	1	0	43,216	392	383	1	2	0	71,220	133	123
1	1	1	50,784	301	304	1	2	1	76,973	366	359
0	0	2	52,129	122	134	0	0	3	82,458	24	25
0	1	2	61,427	189	196	0	2	2	85,903	141	148

11 Literaturverzeichnis

- [1] *Brockhaus Enzyklopädie*, F. A. Brockhaus, Mannheim, **1987**.
- [2] C. C. Koch, C. T. Liu, N. S. Stoloff (Hrsg.), *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, MRS Proc., **1985**, 39.
- [3] H. H. Stadelmaier, B. Reinsch, *Magnetic Applications* in J. H. Westbrook, R. L. Fleischer (Hrsg.), *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, Vol. 2, J. Wiley & Sons, Chichester, **1995**.
- [4] B. C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams, *Science*, **1996**, 272, 1325.
- [5] F. J. Di Salvo, *Science*, **1999**, 285, 703.
- [6] W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, R. C. Wiley, *J. Appl. Phys.* **1963**, 34, 1467.
- [7] R. W. Cahn, *Nature*, **1998**, 396, 523.
- [8] C. Colinet, A. Bessoud, A. Pasturel, *Z. Metallkd.* **1986**, 77, 798.
- [9] H.-F. Wu, L. Brewer, *J. Alloys Compd.* **1997**, 247, 1.
- [10] R. A. Alqasmi, S. Paasch, H.-J. Schaller, *J. Alloys Compd.* **1999**, 283, 173.
- [11] S. V. Meschel, O. J. Kleppa, *J. Alloys Compd.* **2000**, 297, 162.
- [12] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Inter-metallic Phases*, 2nd ed., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, **1996**.
- [13] T. B. Massalski (Hrsg.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, **1990**.
- [14] H. Mehrer, *Mater. Trans., JIM*, **1996**, 37, 1259.
- [15] W. Bronger, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 319, 58.
- [16] H. Schulz, K. Ritapal, W. Bronger, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 357, 299.
- [17] H. Hillebrecht, K. Gebhardt, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1999**, 16, 36.
- [18] X. Chen, W. Jeitschko, M. E. Danebrock, C. B. H. Evers, K. Wagner, *J. Solid State Chem.* **1995**, 118, 219.
- [19] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, 287, 1989.
- [20] J. S. Benjamin, *Sci. Am.* **1976**, 234, 40.
- [21] J. Eckert, L. Schultz, E. Hellstern, *J. Appl. Phys.* **1988**, 64, 3224.
- [22] H. Schäfer, M. Trenkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 414, 137.
- [23] S. Gerighausen, E. Milke, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1542.
- [24] N. Rheindorf, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **1998**.
- [25] H.-B. Merker, H. Schäfer, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 462, 49.
- [26] K. Khalaff, K. Schubert, *J. Less-Common Met.* **1974**, 37, 129.
- [27] Degussa, *Edelmetallmärkte*, Degussa, Frankfurt, **1994**.
- [28] S. Alperine, P. Steinmetz, P. Josso, A. Costantini, *Mater. Sci. Eng.* **1989**, A120-121, 367.
- [29] P. Lamesle, P. Steinmetz, *Mater. Manuf. Proc.*, **1995**, 10, 1053.
- [30] Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.), *Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.

- [31] Hommel, *Handbuch der gefährlichen Güter*, Springer, Berlin, **1993**.
- [32] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 447.
- [33] A. Altomare, G. Burla, C. Cascarano, A. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, *EXPO, J. Appl. Cryst.* **1995**, 28, 842.
- [34] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for crystal structure determination*, Universität Göttingen, **1997**.
- [35] D. B. Wiles, R. A. Young, *DBW3.2, J. Appl. Cryst.* **1981**, 14, 149.
- [36] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *GSAS - General Structure Analysis System, Tech Report LA-UR-86-748*, Los Alamos Laboratory, **1987**.
- [37] J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, Toulouse, **1990**, 127.
- [38] A. K. Cheetham, W. I. F. David, M. M. Eddy, R. J. B. Jakeman, M. W. Johnson, C. C. Torardi, *Nature* **1986**, 320, 46.
- [39] J. P. Attfield, A. W. Sleight, A. K. Cheetham, *Nature* **1986**, 322, 620.
- [40] R. Kaplow, T. A. Rowe, B. L. Averbach, *Phys. Rev.* **1968**, 168, 1068.
- [41] S. Kirkpatrick, C. Gelatt, M. P. Vecchi, *Science* **1983**, 220, 671.
- [42] B. M. Kariuki, P. Calcagno, K. D. M. Harris, D. Philip, R. L. Johnston, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 860.
- [43] H. Putz, J. C. Schön, M. Jansen, *ENDEAVOUR*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2000**.
- [44] A. Guinier, *Ann. de Phys.* **1932**, 12, 161.
- [45] Unterprogramm des Programmpaketes PULVER, Universität Dortmund.
- [46] R. D. Deslattes, A. Henins, *Phys. Rev. Lett.* **1976**, 36, 898.
- [47] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Cryst.* **1977**, 10, 73.
- [48] P.-E. Werner, L. Erikson, M. Westdahl, *TREOR, J. Appl. Cryst.* **1985**, 18, 367.
- [49] J. W. Visser, *ITO, J. Appl. Cryst.* **1969**, 2, 89.
- [50] D. Louër, *EPDICI, Mat. Sci. Forum* **1991**, 79-82, 17.
- [51] Koninklijke Philips Electronics, *X'Pert Plus 1.0, Program for Crystallography and Rietveld analysis*, Eindhoven, **1998-1999**.
- [52] P. F. Schmidt et al., *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, expert, Renningen-Malmsheim, **1994**.
- [53] Setaram, *Setsys 16/18 - Commissioning Maintenance*, Caluaire (Frankreich), **1999**.
- [54] W. C. Dunlap jr. in K. L. Horovitz, V. A. Johnson (Hrsg.), *Methods of Experimental Physics, Vol. 6, Part B: Solid State Physics*, Academic Press, New York, **1959**.
- [55] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner Studienbücher, 3. Auflage, Stuttgart, **1993**.
- [56] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, VCH, Weinheim, **1973**.
- [57] C. Frommen, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **1995**.
- [58] R. Lenk (Hrsg.), *Brockhaus Physik*, VEB F. A. Brockhaus Verlag, Leipzig, **1989**.

- [59] S. Rubini, C. Dimitropoulos, R. Gotthardt, F. Borsa, *Phys. Rev* **1991**, B44, 2019.
- [60] M. Kyogaku, Y. Kitaoka, K. Asayama, C. Geibel, C. Schank, F. Steglich, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1993**, 62, 4016.
- [61] L. H. Bennett, J. W. Cahn, R. J. Schaefer, M. Rubinstein, G. H. Stauss, *Nature* **1987**, 326, 372.
- [62] A. Shastri, D. B. Baker, M. S. Conradi, F. Borsa, D. R. Torgeson, *Phys. Rev.* **1995**, B52, 12681.
- [63] J. Senker, persönliche Mitteilung, **2000**.
- [64] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397.
- [65] R. Hoffmann, M.-H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6093.
- [66] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833.
- [67] M. Köckerling, *Program EHMACC, adapted for use on PC*, Gesamthochschule Duisburg, **1997**.
- [68] A. B. Anderson, R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 4271.
- [69] K. Tatsumi, A. Yamamoto, J. K. Stille, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 1857.
- [70] S. Alvarez, unveröffentlichte Tabellierung, Barcelona, **1993**.
- [71] M. Sauer, A. Engel, H. Lueken, *J. Alloys Compd.* **1992**, 183, 281.
- [72] M. Sauer, H. Lueken, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 145.
- [73] V. Ohm, S. Raetz, M. Sauer, M. Merkens, H. Schilder, H. Lueken, *J. Alloys Compd.* **1996**, 238, 95.
- [74] S. Gerighausen, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1361.
- [75] S. Gerighausen, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1057.
- [76] O. Bosholm, H. Oppermann, S. Däbritz, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 614.
- [77] C. Wannek, B. Harbrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1540.
- [78] C. Wannek, B. Harbrecht, *J. Alloys Compd.* **2001**, 316, 99.
- [79] H. A. Øye, D. M. Gruen, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2229.
- [80] E. W. Dewing, *Metall. Trans.* **1970**, 1, 2169.
- [81] G. N. Papatheodorou, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 472.
- [82] F. P. Emmenegger, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 343.
- [83] W. Lenhard, H. Schäfer, H.-U. Hürter, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 482, 19.
- [84] M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 435, 156.
- [85] H.-B. Merker, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 480, 76.
- [86] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 445, 129.
- [87] O. M. Barabas, Y. N. Koval, *Kritalliceskaja struktura metallov i splavov*, Nauk Dumka, Kiev, **1986**.
- [88] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [89] M. Ellner, B. Predel in J. H. Westbrook, R. L. Fleischer (Hrsg.), *Intermetallic Compounds: Principles and Practice, Vol. 1*, J. Wiley & Sons, Chichester, **1995**.

- [90] G. Grube, R. Jauch, *Das System Palladium-Aluminium in Festschrift aus Anlaß des 100-jährigen Jubiläums der Firma W. C. Heraeus GmbH, Platinschmelze Hanau, Bronners Druckerei, Frankfurt, 1951.*
- [91] C. Wannek, B. Harbrecht, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 159, 113.
- [92] L. Q. Jiang, M. W. Ruckman, M. Strongin, *Phys. Rev.* **1989**, B39, 1564.
- [93] E. G. Colgan, *J. Appl. Phys.* **1987**, 62, 2269.
- [94] B. Blanpain, J. C. Liu, D. A. Lilienfeld, J. W. Mayer, *Phil. Mag. Lett.* **1990**, 61, 21.
- [95] A. J. McAlister, *The Al-Pd (Aluminium-Palladium) System* in T. B. Massalski (Hrsg.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, **1990**.
- [96] F. J. Edler, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, **1997**.
- [97] C. Wannek, B. Harbrecht, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1998**, 15, 68.
- [98] K.-J. Range, E. G. Christl, *J. Less-Common Met.* **1988**, 136, 277.
- [99] S. H. J. Idziak, P. A. Heiney, *Phil. Mag.* **1990**, A61, 819.
- [100] A. P. Tsai, A. T. Inoue, T. Masumoto, *Phil. Mag. Lett.* **1991**, 64, 163.
- [101] M. Krajci, M. Windisch, J. Hafner, G. Kresse, M. Mihalkovic, *Phys. Rev.* **1995**, B51, 17355.
- [102] S. Weber, A. Yamamoto, *Acta Cryst.* **1998**, A54, 997.
- [103] Y. Matsuo, K. Hiraga, *Phil. Mag. Lett.* **1994**, 70, 155.
- [104] W. W. W. Heil, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **1999**.
- [105] M. Ellner, U. Kattner, B. Predel, *J. Appl. Cryst.* **1981**, 14, 212.
- [106] R. Ferro, M. Mattace-Raso, G. Rambaldi, *Atti Acad. Naz. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.* **1964**, 36, 498.
- [107] H. Pfisterer, K. Schubert, *Naturwiss.* **1950**, 37, 112.
- [108] T. Matkovic, K. Schubert, *J. Less-Common Met.* **1977**, 55, 45.
- [109] M. Ellner, U. Kattner, B. Predel, *J. Less-Common Met.* **1982**, 87, 117.
- [110] L. E. Edshammar, V. Björnstjerna, *Acta Chem. Scand.* **1963**, 17, 1803.
- [111] U. Kattner, persönliche Mitteilung (aus [95]), **1986**.
- [112] C. Wannek, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **1997**.
- [113] D. R. Lide (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, **1995**.
- [114] E. König in K.-H. Hellwege, A. M. Hellwege (Hrsg.), *Landolt-Börnstein, Neue Serie*, Band 2, Springer, Berlin, **1966**.
- [115] W. E. Wallace, *Prog. Solid State Chem.* **1971**, 6, 155.
- [116] G. Schlamp in R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer (Hrsg.), *Materials Science and Technology, Vol. 8: Structure and Properties of Nonferrous Alloys*, VCH, Weinheim, **1996**, 469.
- [117] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie, 2. Auflage*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, **1992**.

- [118] M. F. Singleton, J. L. Murray, P. Nash in T. B. Massalski (Hrsg.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, **1990**.
- [119] Y. Oya, Y. Mishima, T. Suzuki, *Z. Metallkd.* **1987**, 78, 485.
- [120] L. Brewer, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1196.
- [121] H. J. Schaller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, 82, 365.
- [122] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1988**.
- [123] C. D. Gelatt jr., A. R. Williams, V. L. Moruzzi, *Phys. Rev.* **1983**, B27, 2005.
- [124] J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, R. Zeller, Z. Zolnierrek, P. A. Bennett, *Phys. Rev.* **1983**, B27, 2145.
- [125] F. U. Hillebrecht, J. C. Fuggle, P. A. Bennett, Z. Zolnierrek, *Phys. Rev.* **1983**, B27, 2179.
- [126] T. K. Sham, *Phys. Rev.* **1985**, B31, 1903.
- [127] L. Duo, M. Sancrotti, G. Curro, A. Ruocco, S. D'Addato, R. Cosso, P. Unsworth, P. Weightman, *Phys. Rev.* **1993**, B47, 6937.
- [128] Y. Andersson, *Acta Chem. Scand.* **1977**, A31, 354.
- [129] Y. Andersson, S. Rundqvist, R. Tellgren, J. O. Thomas, *Acta Cryst.* **1981**, B37, 1965.
- [130] Y. Sakamoto, K. Takao, Y. Nagaoka, *J. Mater. Sci. Lett.* **1991**, 10, 341.
- [131] A. Schneider, U. Esch, *Z. Elektrochem.* **1944**, 50, 290.
- [132] T. Matkovic, K. Schubert, *J. Less-Common Met.* **1978**, 58, P1.
- [133] R. J. Cava, H. Takagi, B. Batlogg, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck jr., R. B. van Dover, R. J. Felder, T. Siegrist, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. A. Carter, S. Uchida, *Nature* **1994**, 367, 146.
- [134] J. J. Vuillemin, M. G. Priestley, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14, 307.
- [135] D. W. Budworth, F. E. Hoare, J. Preston, *Proc. Roy. Soc.* **1960**, A257, 250.
- [136] N. A. Vatolin, E. A. Pastukhov, V. M. Denisov, S. G. Bakhvalov, *Dokl. Akad. Nauk* **1995**, 343, 60.
- [137] Deutsche Chemische Gesellschaft (Hrsg.), *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Palladium*, Verlag Chemie, Berlin, **1942**.
- [138] P. J. Brown, *Acta Cryst.* **1959**, 12, 995.
- [139] S. Samson, *Acta Chem. Scand.* **1949**, 3, 835.
- [140] J. J. Engelhardt, *J. Phys. Chem. Solids* **1975**, 36, 123.
- [141] J. Adam, J. B. Rich, *Acta Cryst.* **1955**, 8, 349.
- [142] M. Ellner, *J. Less-Common Met.* **1978**, 60, P15.
- [143] N. C. Baenziger, J. W. Conant, *Acta Cryst.* **1956**, 9, 361.
- [144] G. O. Brunner, D. Schwarzenbach, *Z. Kristallogr.* **1971**, 133, 127.
- [145] N. Blombergen, *Nuclear Magnetic Resonance in Alloys* in J. Fiedel, A. Guinier (Hrsg.), *Metallic Solid Solutions*, W. A. Benjamin Inc., New York, **1963**.
- [146] F. Haarmann, persönliche Mitteilung, **2000**.

- [147] R. P. Elliott in T. B. Massalski (Hrsg.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., American Society for Metals, Metals Park, Ohio, **1990**.
- [148] K. Schubert, H. L. Lukas, H.-G. Meißner, S. Bhan, *Z. Metallkd.* **1959**, 50, 534.
- [149] K. Schubert, H. Pfisterer, *Z. Metallkd.* **1950**, 41, 433.
- [150] E. Hellner, F. Laves, *Z. Naturforsch.* **1947**, 2a, 177.
- [151] K. Schubert, H. Breimer, W. Burkhardt, E. Günzel, R. Haufler, H. L. Lukas, H. Vetter, J. Wegst, M. Wilkens, *Naturwiss.* **1957**, 44, 229.
- [152] J. N. Grin, R. E. Gladyshevskij, *Gallidy: spravocnik*, Metallurgija, Moskau, **1989**.
- [153] A. L. Spek, *PLATON*, *Acta Cryst.* **1990**, A46, C-34.
- [154] J. R. Rodgers, P. Villars, *J. Alloys Compd.* **1993**, 197, 167.
- [155] A. Zalkin, D. E. Sands, O. H. Krikorian, *Acta Cryst.* **1960**, 13, 160.
- [156] A. Zalkin, D. E. Sands, R. G. Bedford, O. H. Krikorian, *Acta Cryst.* **1961**, 14, 63.
- [157] E. E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling, *J. Less-Common Met.* **1972**, 27, 169.
- [158] R. M. Paine, J. A. Carrabine, *Acta Cryst.* **1960**, 13, 680.
- [159] N. I. Varich, V. I. Savich, A. N. Petrunina, *Soviet Non-Ferrous Metals Research* **1977**, 5, 152.
- [160] P. Ehrlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1949**, 259, 1.
- [161] I. I. Rayevskij, A. T. Grigoriev, *Russian Metallurgy* **1968**, 5, 134.
- [162] A. R. Edwards, S. T. M. Johnstone, *J. Institute of Metals, London* **1956**, 84, 313.
- [163] M. Ko, T. Nishizawa, *J. Japan Institute of Metals* **1979**, 43, 118.
- [164] H. Okamoto, L. E. Tanner, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1987**, 8, 389.
- [165] O. Winkler, *Z. Metallkd.* **1938**, 30, 162.
- [166] G. Cocco, S. Enzo, C. Antonione, L. Battezzati, G. Riontino, *Phys. Stat. Sol. (a)* **1984**, 84, 371.
- [167] V. M. Amonenko, V. Y. Ivanov, G. F. Tikhinski, V. A. Finkels, I. V. Shpagin, *Phys. Met. Metallogr.* **1961**, 12, 77.
- [168] F. W. von Batchelder, R. F. Raeuchle, *Acta Cryst.* **1958**, 11, 122.
- [169] L. Misch, *Metallwirtschaft* **1935**, 14, 897.
- [170] L. Misch, *Metallwirtschaft* **1936**, 15, 163.
- [171] M. N. Nevitt in J. H. Westbrook (Hrsg.), *Intermetallic Compounds*, Wiley, New York, **1967**.
- [172] E. Hellner, W. B. Pearson, *Z. Kristallogr.* **1984**, 168, 273.
- [173] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley-Interscience, New York, **1972**.
- [174] M. V. Nevitt, C. C. Koch in J. H. Westbrook, R. L. Fleischer (Hrsg.), *Intermetallic Compounds: Principles and Practice, Vol. 1*, J. Wiley & Sons, Chichester, **1995**.
- [175] E. Zen, *Am. Mineral.* **1956**, 41, 523.
- [176] L. C. Ming, M. H. Manghnani, *J. Phys.* **1984**, 14F, L1.
- [177] I. R. Harris, M. Norman, W. E. Gardner, *J. Less-Common Met.* **1972**, 29, 299.

- [178] B. Aronsson, M. Bäckman, S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 1001.
- [179] E. Koch, W. Fischer, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 251.
- [180] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 7.
- [181] K. H. J. Buschow, *J. Less-Common Met.* **1981**, *79*, 243.
- [182] A. A. Nayeb-Hashemi, J. B. Clark, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1985**, *6*.
- [183] S. Samson, *Acta Cryst.* **1972**, *28B*, 936.
- [184] S. Spiekermann, G. Kreiner, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1998**, *15*, 42.
- [185] P. I. Kripyakevich, E. I. Gladyshevskij, *Kristallografiya* **1960**, *5*, 577.
- [186] E. M. Savitskij, V. F. Terekhova, N. A. Birun, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1962**, *7*, 1228.
- [187] R. Ferro, *J. Less-Common Met.* **1959**, *1*, 424.
- [188] L. Westin, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 2574.
- [189] K. Schubert, *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, Springer, Berlin, **1964**.
- [190] G. V. Raynor, *Proc. Roy. Soc.* **1940**, *A174*, 457.
- [191] W. Jeitschko, *Acta Cryst.* **1968**, *B24*, 930.
- [192] J. Flahaut, F. Thévet, *J. Solid State Chem.* **1980**, *32*, 365.
- [193] W. Jeitschko, R. O. Altmeyer, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 947.
- [194] G. Brauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *242*, 1.
- [195] S. Sridharan, H. Nowotny, *Z. Metallkd.* **1983**, *74*, 468.
- [196] K. Schubert, S. Bhan, T. K. Biswas, K. Frank, P. K. Panday, *Naturwiss.* **1968**, *55*, 542.
- [197] K. Schubert, B. Kiefer, M. Wilkens, *Z. Naturforsch.* **1954**, *9a*, 987.
- [198] H. Boller, H. Nowotny, A. Wittmann, *Monatsh. Chem.* **1960**, *91*, 1174.
- [199] A. E. Carlsson, P. J. Meschter, *Ab initio calculations* in J. H. Westbrook, R. L. Fleischer (Hrsg.), *Intermetallic Compounds: Principles and Practice, Vol. 1*, J. Wiley & Sons, Chichester, **1995**.
- [200] C. Colinet, A. Pasturel, *J. Alloys Compd.* **2000**, *296*, 6.
- [201] M. Pötschke, K. Schubert, *Z. Metallkd.* **1962**, *53*, 474.
- [202] Y. Ma, C. Rømming, B. Lebech, J. Gjønnes, J. Taftø, *Acta Cryst.* **1992**, *B48*, 11.
- [203] K.-J. Range, P. Hafner, *J. Alloys Compd.* **1992**, *183*, 430.
- [204] R. Ferro, G. Rambaldi, *J. Less-Common Met.* **1960**, *2*, 383.
- [205] H. H. Stadelmaier, W. K. Hardy, *Z. Metallkd.* **1961**, *52*, 391.
- [206] S. Paasch, H.-J. Schaller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 812.
- [207] S. Bhan, K. Schubert, *J. Less-Common Met.* **1969**, *17*, 73.
- [208] W. Wopersnow, K. Schubert, *J. Less-Common Met.* **1977**, *51*, 35.
- [209] O. Loebich jr., W. Wopersnow, *J. Less-Common Met.* **1979**, *63*, P83.
- [210] W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.* **1926**, *35*, 313.
- [211] E. Zintl, G. Brauer, *Z. Phys. Chem.* **1933**, *B20*, 245.
- [212] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 805.
- [213] L. M. Hoistad, S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8216.
- [214] W. B. Pearson, *Acta Cryst.* **1968**, *B24*, 1415.

- [215] A. Simon, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 94.
- [216] D. G. Pettifor, *Mater. Sci. Tech.* **1988**, 4, 675.
- [217] J. Hauck, K. Mika, *Prog. Solid State Chem.* **2000**, 28, 1.
- [218] C. B. Shoemaker, D. P. Shoemaker, *Acta Cryst.* **1965**, 18, 900.
- [219] G. Nuspl, K. Polborn, J. Evers, G. A. Landrum, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6922.

Danksagung

Meinem sehr verehrten Lehrer Prof. Dr. B. Harbrecht danke ich für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die intensive Unterstützung, nachhaltige Anregungen und den Freiraum für wissenschaftliche und persönliche Entfaltung.

Herrn Prof. Dr. U. Müller danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt Christel Ruckert, Rüdiger Penzel und Marc Lohmer für ihre bereitwillige Unterstützung bei der Probenpräparation, ihr großes Geschick bei der Durchführung zahlreicher physikalischer Messungen und den tollen Teamgeist.

Clemens Pietzonka bin ich für die Durchführung und präzise Auswertung der EDX- und Squid-Messungen dankbar.

Über die sehr angenehmen Wochen der Zusammenarbeit mit Stephan Grünewald, Matthias Junkers, Ralf Käsmarker, Paulus Kurniawan, Daniel Stein und Roman Streng sowie für den Beitrag, den sie als Vertiefungspraktikanten zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben, habe ich mich sehr gefreut.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises sowie den Mitarbeitern des Fachbereichs Chemie gebührt mein Dank für große Hilfsbereitschaft.

Für zahlreiche Ratschläge, konstruktive Kritik und nicht nur wissenschaftlich sehr wertvolle Diskussionen bin ich insbesondere Arno Ritter, Holger Kleinke, Gissur Örlygsson und Norbert Rheindorf sehr dankbar. A. R. im Speziellen auch für die Durchsicht des Manuskripts.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für ihre liebe Unterstützung in jeder Hinsicht.